

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

**Modificación superficial del Ni-Ec para mejora de sus
propiedades de resistencia a la corrosión y al desgaste**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Cristina Muñoz García

Directora

Ana Conde del Campo

Madrid 2019

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

“Modificación superficial del Ni-EC para mejora de sus propiedades de resistencia a la corrosión y al desgaste”

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Cristina Muñoz García

Directores:

Dra. Ana Conde del Campo

Madrid, 2018

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

“Modificación superficial del Ni-EC para mejora de sus propiedades de resistencia a la corrosión y al desgaste”

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Cristina Muñoz García

Directores:

Dra. Ana Conde del Campo

**CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS**

Madrid, 2018

Dedicada a
mis dos tesoros, Héctor y Paco.

Agradecimientos.

Quiero mostrar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que durante todos estos años han pasado por el Grupo de Corrosión y Protección del CENIM/CSIC en especial a Geles, Iñaki, Alfonso, Juan y Ana por todo el apoyo y cariño que me han dado durante todos estos años. Sin duda, mi mayor agradecimiento va dirigido a mi directora de tesis, Ana Conde del Campo, por el gran interés y el tiempo que ha invertido para que este proyecto de investigación saliera adelante. Muchas gracias por el compromiso y la paciencia que has tenido en todo momento, así como por la ayuda y dedicación que me has ofrecido a lo largo de este camino.

También me gustaría dar las gracias a Gonzalo y Eluxka de AIN por su colaboración en esta tesis, así como a los dos grupos en los que he realizado estancias breves: al National Centre for Advanced Tribology de la Universidad de Southampton (U.K.) y al Centre for Mechanical and Materials Technologies de la Universidad de Minho (Portugal) porque desde el principio me aceptaron como una más en sus grupos y dedicaron su tiempo para ampliar mis conocimientos. También quisiera dar las gracias por su implicación a Carlos Negro y a las personas que hacen posible el programa de doctorado de Ingeniería Química en la Universidad Complutense de Madrid.

Agradecer la finalización de este trabajo a las personas que han formado parte de Thin Film en Abengoa Solar N.T y a la gente de Centro Láser de la UPM. Gracias a todos de corazón porque desde el principio me habéis apoyado para que terminase este proyecto.

Me gustaría dar las gracias también a todos mis amigos: a los de Sanse, Alcobendas, Madrid y Sevilla.

Y por último y no menos importante, gracias a mi familia, en especial a mis padres, a mi hermano y cuñada y a mis suegros porque, aunque me habéis presionado bastante para que este proyecto viese la luz, siempre habéis creído en mí.

Pero sobre todo mi mayor agradecimiento va dedicado a la persona que ha compartido conmigo todos estos momentos, Paco. A ti te quiero dar las gracias por no dejar nunca que me rindiese y gracias por todo el esfuerzo que has hecho para que pudiese terminar lo que hace unos años empezamos juntos.

En fin, **gracias a todos y a cada uno de vosotros**, porque sin vuestro apoyo, esta tesis no se hubiese hecho realidad.

La presente memoria ha sido realizada en el Grupo de Corrosión y Protección de Materiales Metálicos, dentro del Departamento de Ingeniería de Superficies, Corrosión y Durabilidad del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas del CSIC bajo la dirección de la Dra. Ana Conde del Campo.

Este trabajo ha sido posible gracias a la ayuda Predoctoral de Formación de Personal Investigador (FPI) de referencia BES-2008-001926 asociada y financiada por el Proyecto del Plan Nacional de Investigación Científica y Desarrollo Tecnológico MAT2007-66550-C02-02 del Ministerio de Ciencia e Innovación.

CAPÍTULO 1: ABSTRACT	15
1.1. Title	17
1.2. Introduction	17
1.3. Objectives	17
1.4. Results	18
1.5. Conclusions	19
CAPÍTULO 2: RESUMEN	21
2.1. Título	23
2.2. Introducción	23
2.3. Objetivos	23
2.4. Resultados	24
2.5. Conclusiones	25
CAPÍTULO 3: INTRODUCCIÓN	27
3.1. Diseño de superficies resistentes a la corrosión y al desgaste	29
3.2. El níquel y sus aplicaciones	30
3.3. Tratamiento de modificación superficial. Implantación iónica	35
3.4. Estudio del comportamiento frente a la corrosión	44
3.5. Estudio del comportamiento frente al desgaste	49
3.6. Estudio del comportamiento frente a la tribocorrosión	55
CAPÍTULO 4: OBJETIVOS	61
CAPÍTULO 5. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL	65
5.1. Material de estudio	67
5.1.1. Material de referencia	67
5.1.2. Implantación iónica	67
5.2. Evaluación de las capas implantadas	69
5.2.1. Caracterización de las muestras	69

5.2.1.1. Perfilometría confocal_____	69
5.2.1.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía (EDS)_____	70
5.2.1.3. Espectroscopia de lámpara de descarga luminiscente (GDL)_____	70
5.2.1.4. Difracción de rayos X (DRX) _____	70
5.2.1.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)_____	72
5.2.1.6. Espectroscopia de retrodispersión Rutherford (RBS)_____	73
5.2.2. Caracterización electroquímica_____	77
5.2.2.1. Electrolito empleado_____	77
5.2.2.2. Metodología experimental_____	77
5.2.2.3. Técnicas electroquímicas empleadas_____	78
Curvas potenciodinámicas_____	78
Voltamperometrías_____	79
5.2.3. Caracterización de la dureza y de la resistencia al desgaste_____	81
5.2.3.1. Medidas de dureza_____	81
5.2.3.2. Evaluación de la resistencia al desgaste_____	83
5.2.4. Caracterización del comportamiento frente a tribocorrosión_____	85
5.2.4.1. Metodología experimental_____	85
5.2.4.2. Técnicas electroquímicas aplicadas durante los ensayos de desgaste en soluciones agresivas_____	87
Medidas de potencial a circuito abierto_____	87
Ensayos bajo control potencioestático catódico_____	88
CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN_____	91
6.1. Caracterización microestructural_____	93
6.1.1. Ni-EC de referencia_____	93
6.1.2. Ni-EC implantado con Cr ⁺ _____	98

6.1.3. Ni-EC implantado con N^+	106
6.1.4. Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+	116
6.2. Comportamiento frente a la corrosión	135
6.2.1. Caracterización electroquímica mediante curvas de polarización potenciodinámicas	136
6.2.2. Caracterización electroquímica mediante voltametrías cíclicas	154
6.3. Caracterización de la dureza y de la resistencia al desgaste	159
6.3.1. Medida de la dureza y del módulo elástico de Young	159
6.3.2. Resistencia al desgaste	166
6.3.2.1. Coeficientes de fricción, COF	166
6.3.2.2. Desgaste en seco	170
6.4. Comportamiento frente a la tribocorrosión	181
6.4.1. Medidas de potencial a circuito abierto	183
6.4.2. Ensayos bajo control potencioestático catódico	196
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES	207
CAPÍTULO 8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	211
ANEXO 1. FIGURAS Y TABLAS	229
1.1. Índice de figuras	231
1.2. Índice de tablas	240
ANEXO 2. PUBLICACIONES Y CONGRESOS	243

Capítulo

1

ABSTRACT

1.1. Title.

“Surface modification of Ni-EC for improvement properties of corrosion and wear resistance”.

1.2. Introduction.

Micro-embossing of soft materials is gaining considerable technological relevance for the design and production of 3D micro patterned surfaces for optical lenses, microfluidic devices, micro-shaped tubes or imprinting technologies. One of the most important challenges of micro-embossing is to achieve adequate pattern transfers into the working material for large productions series. These techniques require moulding materials with high hardness and toughness properties.

In this context electro-deposited nickel, in combination with photolithographic techniques, is a moulding material often used for micro-embossing applications. Generally speaking, Ni complies with hardness and strength requirements; however, it does not show good wear-resistance properties, affecting the performance of the moulds when operating in mass production. In order to overcome these disadvantages ion implantation is proposed as an alternative to improve the surface hardness and wear resistance of electro-deposited Ni surfaces. Moreover, as ion implantation can be run at room temperature, it does not modify the net-shape of the target substrates since the impinging energies are far above those producing undesired sputtering/roughening effects.

1.3. Objectives.

The main objective of this work is to improve the corrosion and wear resistance in aggressive media of the electrodeposited nickel -Ni-EC- without altering the initial dimensions of the sample and preserving their original chemical stability. This is important because micro-embossing processes involve the use of wet media, such as inks, for instance in imprinting applications.

In order to achieve these goals, a sequential co-implantation of Cr^+ and N^+ has been performed and compared to single-step implantations of the same ions.

In addition, different studies have been performed to understand the physical and chemical mechanisms that determine changes in the chemical composition, the

formation of new crystalline phases on the implanted samples depending on the implantation dose and energy. Further studies were performed in order to characterize: ion implantation profiles of Ni-EC by means of surface analytical techniques; the corrosion behaviour of the treated specimens in neutral, acid and alkali media to establish corrosion kinetics and thermodynamic parameters, that allow identifying the conditions that improve—corrosion resistance; hardness and wear resistance of the implanted samples to evaluate the wear rate according to the dose and implantation energy used. All of them to define the optimal treatment conditions that enable to improve wear resistance in acidic media.

1.4. Results.

Ni-EC implanted with Cr⁺ at energies of 140 KeV and doses of $3 \cdot 10^{17}$ ions Cr⁺/cm² shows the maximum atomic percentage of chromium incorporated into the nickel matrix (35% at. Cr localized at 40 nm). Increasing the energies and decreasing the dose of implantation modifies the profile of chromium decreasing the Cr⁺ content and the maximum depth.

Chromium implantation improves corrosion behaviour of the Ni-EC in neutral and acidic media as result of the presence of chromium oxide and hydroxide, Cr₂O₃ and Cr(OH)₃, but it does not improve hardness, wear and tribocorrosion behaviour.

Ni-EC implanted with N⁺ shows a maximum of nitrogen for implantation energies of 70 KeV and a dose of $3 \cdot 10^{17}$ ions N⁺/cm². For this condition the maximum concentration of N⁺, 29% at., is located at 78 nm.

At this condition, the nitrogen is incorporated into the nickel matrix and forms nickel nitrides -Ni₃N and Ni₄N- having detrimental effect on corrosion resistance but promoting significant increases in hardness and wear resistance. By decreasing the dose or the implantation energy, the N⁺ content and maximum depth decreased.

Ni-EC co-implanted with Cr⁺/N⁺ shows two concentration profiles. The depth of the maximum of nitrogen is larger than that the chromium. These profiles overlapped when the N⁺ implantation energy decreases. For constant implantation energies of Cr⁺ at 140 KeV and dose of $3 \cdot 10^{17}$ Cr⁺ ions/cm² and nitrogen energies of 70 KeV and doses of $3 \cdot 10^{17}$ N⁺ ions/cm² the Cr atomic concentration is 35% at. Cr, at 32 nm and 36% at. N at 100 nm of depth. If the energy, doses or even the implantation ion order are modified, the concentrations and depths decreased.

Cr^+/N^+ co-implantation lead to the formation of different phases: chromium oxide - Cr_2O_3 and $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -, nickel nitrides - Ni_4N , Ni_3N - and chromium nitrides - CrN and $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ -.

Chromium oxides enhance the nickel passive layer improving the corrosion behaviour, chromium and nickel nitrides increase hardness resulting in a greater hardening effect than that achieved just with nitrogen.

Ni-EC implanted with Cr^+/N^+ improves corrosion, hardness, wear and wear-corrosion behaviour. Ni-EC co-implanted with Cr^+/N^+ at high nitrogen energy -70 KeV- shows the better behaviour due to a higher incorporation of chromium and nitrogen into the nickel matrix in chromium oxide forms - Cr_2O_3 and $\text{Cr}(\text{OH})_3$ - chromium nitrides - CrN , Cr_2N - and nickel nitrides - Ni_3N , Ni_4N -.

1.5. Conclusions.

The main conclusion is that Ni-EC co-implanted with ion of Cr^+/N^+ allows combining the improvement of hardness, corrosion, wear and tribocorrosion resistance.

- The hardness and wear resistance is similar to the implanted samples with equivalent doses only N^+ , but without introducing deleterious effects in corrosion resistance as occurring in the Ni-EC implanted with N^+ . The corrosion behaviour of the nitrogen implanted samples revealed that the presence of nitrides, Ni_3N and Ni_4N , are detrimental for the chemical stability of the Ni-EC surfaces but increases the hardness and improves the wear resistance of the Ni-EC.
- The improvement in corrosion resistance is analogous to the Ni-EC implanted with Cr^+ under the same conditions as a result of the contribution of chromium oxides, Cr_2O_3 and $\text{Cr}(\text{OH})_3$, that enhance the passive nature of the Ni-EC untreated although there were no significant effects on the wear resistance properties of the Ni surfaces.

Only a pseudo bi-layer structure consisting of a buried film containing hard nitride phases and a protective Ni-Cr surface oxides film on top, can provide enhanced tribological performance whereas keeping good corrosion behaviour.

Capítulo

2

RESUMEN

2.1. Título.

“Modificación superficial del Ni-EC para mejora de sus propiedades de resistencia a la corrosión y al desgaste”.

2.2. Introducción.

Los procesos de micro-estampación de materiales blandos están adquiriendo una considerable relevancia tecnológica para el diseño y la producción de superficies con patrones 3D a escala micro para lentes ópticas, dispositivos microfluídicos, tubos micro-formados o tecnologías de impresión. Uno de los retos más importantes a los que se enfrentan estos procesos de microestampación es lograr la adecuada transferencia de patrones en el material de trabajo a gran escala. Estas técnicas requieren de materiales para la fabricación de los moldes con una elevada dureza y tenacidad.

En este contexto, el níquel depositado electroquímicamente, Ni-EC, en combinación con técnicas fotolitográficas, es un material empleado frecuentemente en la fabricación de los moldes para este tipo de aplicaciones. En general, el Ni cumple con los requisitos necesarios de dureza y resistencia; sin embargo, no presenta buenas propiedades de resistencia al desgaste, lo que afecta al rendimiento de los moldes cuando se trabaja en producción en masa. Con el fin de superar estas desventajas, se propone la implantación iónica como una alternativa para mejorar la dureza superficial y la resistencia al desgaste de las superficies de Ni electro-depositadas. Además, esta técnica de modificación superficial, se realiza a temperatura ambiente y no modifica la forma de los sustratos ya que las energías de impacto están muy por encima de las que producen efectos no deseados de pulverización y/o rugosidad.

2.3. Objetivos.

El objetivo principal de este trabajo es mejorar la resistencia a la corrosión y la resistencia al desgaste en medios agresivos del níquel depositado electroquímicamente -Ni-EC-, sin alterar las dimensiones iniciales de la muestra y preservando su estabilidad química original. Esto es importante porque los procesos de micro-grabado implican el uso de líquidos, como las tintas que se utilizan en los procesos de impresión, que pueden ser agresivos.

Para lograr estos objetivos, se ha evaluado el efecto de la co-implantación secuencial de Cr^+ y N^+ y los resultados se han comparado con los obtenidos de los tratamientos de implantación realizados con uno sólo ión.

Además, se ha realizado la caracterización de las muestras para entender los cambios en la composición química y en la microestructura de las muestras implantadas en función de la dosis y de la energía de implantación, así como su influencia en las propiedades de desgaste y corrosión. Para la caracterización completa de las diferentes condiciones de implantación se han estudiado: los perfiles de implantación del Ni-EC mediante técnicas de análisis de superficie; el comportamiento frente a la corrosión en medios neutros, ácidos y alcalinos, con el fin de establecer los parámetros termodinámicos y cinéticos de la corrosión que permitan identificar las condiciones de implantación que mejoran la resistencia a la corrosión; y, la dureza y la resistencia al desgaste de las muestras implantadas. La determinación de la tasa de desgaste en las muestras implantadas para cada una de las dosis y energías de implantación empleadas, permitirá definir las condiciones óptimas de tratamiento que promueven mejoras en la resistencia al desgaste en seco y en medios ácidos en la resistencia a la tribocorrosión.

2.4. Resultados.

Ni-EC implantado con Cr^+ a energías de 140 KeV y dosis de $3 \cdot 10^{17}$ iones Cr^+/cm^2 muestra que el máximo porcentaje atómico de cromo incorporado en la matriz de níquel es 35% at. y está localizado a una profundidad de 40 nm. El incremento de la energía y la disminución de la dosis de implantación modifican el perfil de concentración del cromo, disminuyendo su contenido y la profundidad en la que se localiza su máximo de concentración.

La implantación con cromo mejora el comportamiento frente a la corrosión del Ni-EC en medios neutros y ácidos como resultado de la presencia de óxidos e hidróxidos de cromo, Cr_2O_3 y $\text{Cr}(\text{OH})_3$, pero no mejora la dureza, ni el desgaste, ni el comportamiento frente a tribocorrosión.

Ni-EC implantado con N^+ muestra un máximo de concentración de nitrógeno de 29% at. localizado a una profundidad de 78 nm para una energía de implantación de 70 KeV y una dosis de $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 .

Para esa condición de implantación, el nitrógeno se incorpora dentro de la matriz del níquel dando lugar a la formación de nitruros de níquel, $-\text{Ni}_3\text{N}$ and $\text{Ni}_4\text{N}-$ los cuales

tienen un efecto negativo en la resistencia a la corrosión, pero promueven un significativo aumento de la dureza y de la resistencia al desgaste. La disminución de la dosis o de la energía de implantación promueve una disminución del contenido de nitrógeno incorporado y de la profundidad en donde se localiza su máximo de concentración.

Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ presenta dos perfiles de concentración. La profundidad a la que se localiza el máximo de nitrógeno es mayor que la del cromo. Estos perfiles se solapan cuando la energía de implantación del N^+ disminuye. Para energías de implantación de Cr^+ de 140 KeV y dosis de $3 \cdot 10^{17}$ iones Cr^+/cm^2 y energías de implantación de nitrógeno de 70 KeV y dosis de $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 , la concentración atómica y localización de cada uno de ellos es de 35% at Cr, a 32 nm y 36% at. N a 100 nm de profundidad. Si la energía, la dosis o el orden de los iones co-implantados es modificada, entonces tanto las concentraciones como las profundidades a las que se localizan los iones disminuyen.

La co-implantación de Cr^+/N^+ promueve la formación de diferentes fases: óxidos de cromo - Cr_2O_3 and $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -, nitruros de níquel - Ni_4N , Ni_3N - y nitruros de cromo - CrN and $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ -.

Los óxidos de cromo contribuyen a reforzar la capa pasiva del níquel mejorando así el comportamiento frente a la corrosión. Así mismo, los nitruros de níquel y de cromo incrementan la dureza dando lugar a un mayor endurecimiento que el conseguido únicamente con la implantación de nitrógeno.

El Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ mejora la resistencia a la corrosión, la dureza, la resistencia al desgaste y la resistencia a la tribocorrosión. La co-implantación del Ni-EC con Cr^+/N^+ a altas energías de nitrógeno -70 KeV- promueve el mejor comportamiento debido a la elevada concentración de cromo y nitrógeno incorporado en el níquel y la formación de óxidos de cromo - Cr_2O_3 y $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -, nitruros de cromo - CrN , Cr_2N - y nitruros de níquel - Ni_3N , Ni_4N -.

2.5. Conclusiones.

El Ni-EC co-implantado con iones de Cr^+/N^+ permite combinar óptimas propiedades de dureza, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste y a la tribocorrosión.

- La dureza y la resistencia al desgaste es similar a la de las muestras implantadas con dosis equivalente de N^+ , pero sin reducir la resistencia a la corrosión como sucede en el Ni-EC implantado con N^+ . El comportamiento frente a la corrosión de las muestras implantadas con nitrógeno revela la presencia de nitruros de níquel, Ni_3N y Ni_4N , que dan lugar a un detrimento en la estabilidad química de la superficie del Ni-EC pero que en cambio favorecen el endurecimiento superficial y mejoran la resistencia al desgaste del Ni-EC.
- La mejora de la resistencia a la corrosión es análoga al Ni-EC implantado con Cr^+ bajo las mismas condiciones como resultado de la formación de óxidos de cromo - Cr_2O_3 y $Cr(OH)_3$ - que refuerzan la capa pasiva del Ni-EC, aunque no se observan efectos significativos en la mejora de las propiedades de resistencia al desgaste del Ni-EC.

Sólo una estructura pseudo bi-capa consistente en la formación de nitruros y una película superficial de óxidos de Ni-Cr de carácter protector, conjuga una mejora en el comportamiento frente a tribocorrosión, manteniendo un buen comportamiento frente a la corrosión y el desgaste.

Capítulo

3

INTRODUCCIÓN

3.1. Diseño de superficies resistentes a la corrosión y al desgaste.

El proceso de microtexturización superficial de materiales blandos, como plásticos o aluminio, se realiza mediante técnicas de estampación o grabado de precisión [1-10]. Estos procesos demandan materiales que posean una elevada dureza y resistencia a la corrosión, pero que al mismo tiempo sean fácilmente moldeables. Uno de los materiales que se emplea comúnmente en la fabricación de moldes de precisión en aplicaciones de micro-estampación, micro-grabado o impresión, es el níquel depositado electroquímicamente -Ni-EC- debido a sus buenas propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión.

Sin embargo, el principal inconveniente que presenta el Ni-EC es su baja resistencia al desgaste, que afecta negativamente al rendimiento de los moldes cuando se fabrican grandes tiradas de piezas y cuyo comportamiento empeora aún más cuando trabaja en medios de pH extremos, bien sean ácidos o alcalinos. Precisamente, esta característica hace que los fenómenos de desgaste que se dan en presencia de las tintas utilizadas en los procesos de imprimación, limiten el rango de aplicaciones del Ni-EC a materiales blandos y a medios de baja agresividad -pH neutros-. Además, el Ni-EC presenta una elevada adherencia al plástico y al aluminio, lo que dificulta el proceso de desmoldeo final y, con frecuencia, provoca el rechazo de la pieza fabricada debido a la transferencia de material [4, 7-10].

Existen diferentes técnicas de modificación superficial que permiten mejorar la resistencia a la corrosión, al desgaste y reducir la adherencia del níquel. La deposición física o química en fase de vapor -PVD o CVD respectivamente-, de recubrimientos protectores como el cromo duro o nitruros de cromo permiten mejorar estas propiedades [5]. Sin embargo, estas técnicas de deposición tienen la desventaja de producir el redondeo de los bordes y el llenado de las micro-cavidades, de manera que alterarían los patrones de micro-grabado previamente realizados en los moldes fabricados en Ni-EC. Por tanto, en principio estas técnicas no son las más idóneas para mejorar las propiedades de los moldes en este tipo de aplicaciones.

La implantación iónica es una técnica de modificación superficial que permite mejorar la dureza y la resistencia al desgaste, así como la resistencia a la corrosión en medios agresivos sin introducir cambios dimensionales, ni alterar la morfología de la pieza. Por

ello esta técnica es especialmente idónea para el tratamiento de los moldes de micrograbado. Se trata de una técnica que consiste en la aceleración y proyección de iones contra una superficie. Como veremos en el capítulo siguiente, el tipo de ión, la energía de implantación y la dosis implantada, son los parámetros que caracterizan esta técnica de modificación superficial. Gracias a la energía cinética del ion, éste penetra en la red cristalina produciendo una alteración superficial en el comportamiento mecánico y químico, que promueve mejoras en la resistencia al desgaste, fricción y corrosión; así como también en las propiedades eléctricas, ópticas e incluso magnéticas, dependiendo del tipo de ion implantado. En la bibliografía se pueden encontrar numerosas referencias relativas a la implantación de distintos elementos como Ar, Xe, Zr, Au, Pt, Pb, Hg, Cr, P, Ta, B, Pd, Ti, N, Si y Mo entre otros [11-13].

Desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión, la implantación iónica permite la mejora del comportamiento frente a la corrosión en distintos sustratos metálicos mediante la implantación de Cr, Cu o Ti [14-17], elementos que promueven la formación de óxidos de carácter protector en la superficie metálica [11, 18].

Análogamente, la implantación iónica de N, B, C, P, Ti promueve mejoras en la dureza superficial y en las propiedades tribológicas como resultado de la formación de nitruros, boruros, carburos, u otro tipo de precipitados finamente dispersados en la matriz metálica. Estas mejoras se han descrito, no solo para la mayor parte de los aceros, sino también para otras aleaciones metálicas, como las de aluminio o de titanio [19, 20].

3.2. El níquel y sus aplicaciones.

El níquel es un metal de transición de gran importancia económica y estratégica. Es además el quinto elemento más común en la tierra después del Fe, O, Si y Mg. Posee un elevado punto de fusión -1453°C-, y presenta una estructura cúbica centrada en las caras que le confiere buena ductilidad y maleabilidad de manera que se puede laminar, pulir y forjar fácilmente. Además, se trata de un metal que forma aleaciones fácilmente y presenta una buena resistencia a la corrosión debido a la película de óxido que se forma de manera natural sobre su superficie cuando se expone a la atmósfera [21].

Desde el punto de vista termodinámico, el níquel es estable en medios neutros y alcalinos, en un rango de valores de pH comprendidos entre 8 y 12, figura 1, debido a la formación de óxidos e hidróxidos de carácter protector [22].

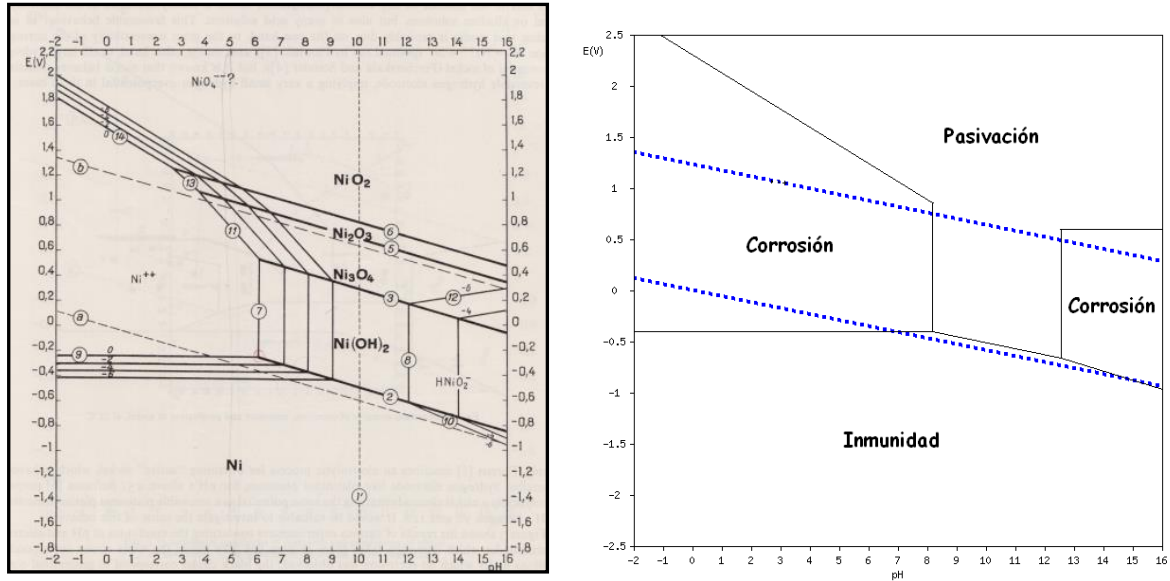
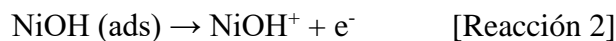
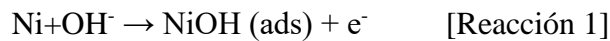


Figura 1. Diagrama de Pourbaix del níquel puro-agua a 25°C.

Por el contrario, en medios ácidos el níquel se disuelve formando Ni^{2+} e H_2 [22]. No obstante, en determinadas circunstancias el níquel es capaz de pasivarse aun estando en contacto con medios ácidos, como por ejemplo en H_2SO_4 0.5 M, aunque el mecanismo responsable de dicha pasivación es aún controvertido [21, 23]. Mientras que algunos autores consideran que dicha capa pasiva está principalmente formada por NiOH ; otros afirman que su composición es fundamentalmente un óxido de níquel, NiO [21].

En este sentido mientras que Sato y col., [24] indican que la disolución del níquel en medios ácidos está catalizada por los iones OH^- de acuerdo a las siguientes reacciones:



Burstein y Wright [25] consideran que la pasivación en medios ácidos viene determinada en la primera de las reacciones por la formación de NiO (ads) , en lugar de NiOH (ads) , hecho que determinaría la velocidad de la reacción y la lenta disolución del níquel en condiciones ácidas. Por otra parte, Kawashima et al., [26] indican que la capa pasiva del níquel formada en una solución ácida de H_2SO_4 0.5M, está constituida principalmente por un oxihidróxido de níquel hidratado, $\text{NiO}_y(\text{OH})_{2-2y} \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Al margen de toda esta controversia, no cabe duda de que es precisamente, la buena estabilidad química del Ni, en un amplio rango de pH, la que hace que esté presente en una amplia variedad de aplicaciones.

Según el *Instituto de Desarrollo del Níquel* [21], aproximadamente dos tercios de la producción del níquel va destinada a la fabricación de aceros inoxidable, figura 2, seguida de la fabricación de aleaciones de base níquel y **níquel depositado electroquímicamente (Ni-EC)** constituyendo ambas casi el 12 % y 10 % del consumo del níquel respectivamente.

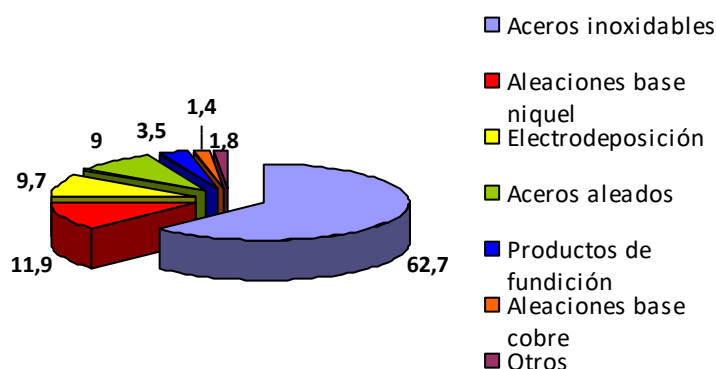
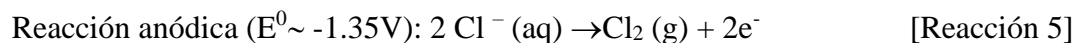
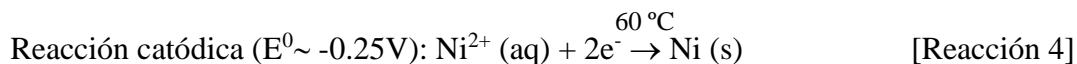


Figura 2. Distribución en porcentajes del consumo mundial del níquel.

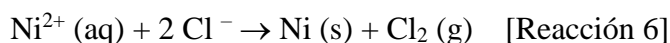
La importancia de las aleaciones de base níquel reside en su capacidad para soportar condiciones de trabajo muy severas que van desde atmósferas agresivas, elevadas temperaturas y grandes esfuerzos mecánicos. Estas características hacen que estas aleaciones de base níquel sean atractivas en una amplia variedad de aplicaciones en la industria química y petroquímica; en la industria de fabricación de papel; en la fabricación de turbinas de vapor para la industria de producción de energía y en la industria del plástico y embalaje.

El Ni electroquímico, Ni-EC, se obtiene mediante un proceso que requiere del paso de corriente entre dos electrodos. El ánodo generalmente está formado por una malla de titanio recubierta de óxido de rutenio, y el cátodo está constituido por un hilo de níquel. Ambos electrodos se encuentran sumergidos en una disolución acuosa, conductora, de sales de níquel. De esta manera mientras un electrodo se oxida -ánodo-, en el cátodo se reduce el medio y se deposita el Ni. Por este método es posible obtener níquel de elevada pureza (>99.99% Ni) a partir de disoluciones que contienen cloruros o sulfatos de níquel.

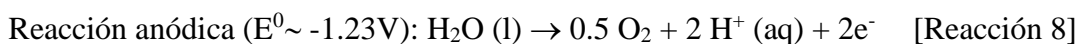
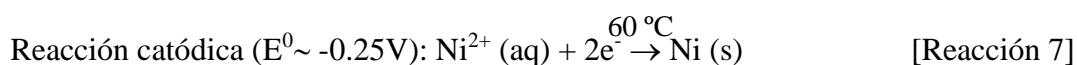
Si el medio contiene cloruros, las reacciones de oxidación-reducción que tienen lugar durante el proceso son:



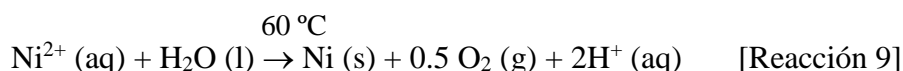
Reacción global (E equilibrio $\sim -1.6\text{V}$):



Si por el contrario, el electrolito contiene sulfatos, se formaría ácido sulfúrico siendo las reacciones las siguientes:



Reacción global (E equilibrio $\sim -1.48\text{V}$):



Para prevenir la evolución del hidrógeno y su codeposición junto al níquel es necesario controlar el pH del electrolito, mediante la incorporación de disoluciones buffer, como por ejemplo ácido bórico.

No obstante, los nuevos procedimientos desarrollados para la obtención de Ni-EC emplean cátodos de titanio, en los cuáles se deposita el níquel directamente reduciendo así el número de pasos del proceso de electrodeposición y simplificando el proceso de extracción y lavado [27].

Mediante este procedimiento electrolítico se obtiene Ni de elevada pureza, 99.99%, cuya dureza está comprendida entre 200 y 500 HV. Su módulo de Young varía entre 100-200 GPa y su resistencia a la fluencia es del orden de 1200 MPa, dependiendo de las condiciones de obtención empleadas [7]. Además, el Ni-EC al ser dúctil y maleable se puede procesar y laminar hasta espesores muy bajos, de pocos milímetros haciéndolo fácilmente manipulable para su uso en prensas de estampación y/o grabado; y posee una buena resistencia a la corrosión debido a la capa de óxido formada [28-30].

Estas propiedades han permitido que en los últimos años el uso del Ni-EC haya experimentado un auge en aplicaciones de micro-grabado, micro-estampación e impresión. Sin embargo, su baja resistencia frente al desgaste, especialmente en medios agresivos, limita el tipo de aplicaciones del Ni-EC a materiales blandos y a medios de

baja agresividad, restringiendo su uso en los procesos de micro-estampación, micro-grabado de materiales duros o abrasivos a escala industrial en pH alcalinos. Por otra parte, la elevada adhesión del Ni con algunos polímeros promueve la aparición de defectos durante la fabricación [7, 8]. Finalmente, la utilización de tintas de pH ácido, que además pueden contener pigmentos -partículas en suspensión- limita su uso en las aplicaciones de micro grabado y de impresión, respectivamente.

En la actualidad, existen diferentes procedimientos y métodos de modificación superficial que han demostrado ser buenas alternativas para sortear la baja resistencia al desgaste y a la corrosión en pH extremos del Ni-EC, permitiendo así ampliar el nicho de aplicaciones en técnicas de micro-grabado y micro-estampación. Una de las metodologías empleadas para mejorar las propiedades tribológicas del Ni-EC es la deposición de recubrimientos de cromo duro. Sin embargo, las restricciones medioambientales han obligado a la sustitución de este procedimiento por otros procesos ambientalmente aceptables. Las aleaciones Ni-P, Ni-B constituyen una alternativa para mejorar propiedades de resistencia a la corrosión y al desgaste. Las aleaciones de Ni-P con contenidos de fósforo del orden de ~7.9% se han utilizado como recubrimientos protectores frente a la corrosión y al desgaste de sustratos tanto metálicos como no metálicos; mientras que los recubrimientos de Ni-B proporcionan una alta dureza y resistencia al desgaste [31-33].

Por otra parte, la co-deposición de partículas duras dispersas en la matriz metálica de Ni, partículas cerámicas de Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , y/o carburos de Si se ha descrito como una buena alternativa para mejorar la resistencia al desgaste del níquel [34, 35]. Mientras que la deposición de monocapas auto-ensambladas (SAM), se ha propuesto como una alternativa de gran interés para minimizar la adherencia al plástico y mejorar los procesos de moldeo de litografía blanda, así como en aplicaciones de nanoelectrónica y biosensores [36].

No obstante, a pesar de las mejoras en las propiedades anticorrosivas y mecánicas que presentan estas alternativas, en las aplicaciones de micro-grabado, micro-estampación e impresión en papel en el ámbito de las Bellas Artes, el material ideal es aquel que fuera inicialmente blando para permitir la realización de complejos patrones de impresión o grabado de manera precisa; con baja o nula adhesión, para facilitar los procesos de desmoldeo; que posea una elevada resistencia a la corrosión en medios agresivos; y que posteriormente pudiera ser endurecido para aumentar la resistencia al desgaste y con

ello la vida en servicio del material. Todo ello sin que el tratamiento de endurecimiento promueva cambios dimensionales en la pieza previamente trabajada con el patrón a replicar.

En los últimos años las técnicas de haces de iones han surgido con fuerza como alternativa para modificar las propiedades del níquel y de sus aleaciones debido a su capacidad para mejorar sus propiedades mecánicas y su estabilidad química mediante la implantación de iones Cr, Cu, Ti, N y/o O debido a su capacidad de formar nitruros, carburos y óxidos [15-17, 28-30, 37, 38].

El presente trabajo aborda precisamente la mejora de la dureza, la resistencia al desgaste y a la corrosión del Ni-EC mediante la técnica de la implantación iónica.

3.3. Tratamiento de modificación superficial. Implantación iónica.

La implantación iónica permite la incorporación de prácticamente todos los elementos de la tabla periódica, incluidos casi todos los metales de transición, a partir de iones ligeros de N, O y/o Ar. Se trata de un proceso que se realiza a energías típicas comprendidas entre 100 y 200 KeV permitiendo obtener espesores de la zona tratada comprendidos entre 30 y 300 nm de la superficie del material bombardeado. Además, la energía disipada en forma de calor es baja evitando que se produzcan variaciones en la forma y en el tamaño de la pieza tratada por implantación [39, 40]. Esta propiedad es especialmente importante en la fabricación de moldes para los procesos de micro-grabado y micro-estampación, donde es necesario preservar la forma y la geometría de la pieza trabajada con un patrón de estampación. La pérdida de definición en el perfil y en el patrón de estampación supondría el rechazo de la pieza fabricada por esos moldes de micro-grabado.

La dureza superficial y el coeficiente de fricción son dos de los parámetros más importantes en los procesos de fricción y desgaste. En los materiales metálicos, la modificación superficial mediante implantación iónica de nitrógeno permite mejoras significativas en la dureza y en la resistencia frente al desgaste debido a la incorporación de iones en la red cristalina reforzándola e inhibiendo el movimiento de dislocaciones, figura 3. Pero también, la incorporación del nitrógeno en el níquel da lugar a la

formación de nitruros de níquel que refuerzan la red cristalina aumentando su dureza y resistencia al desgaste [41-45].

Análogamente, la implantación iónica también permite mejorar la resistencia a la corrosión de materiales metálicos. El bombardeo de las superficies metálicas con iones de cromo genera una capa pasiva de óxido e hidróxidos de cromo, Cr_2O_3 , CrO_2 y $\text{Cr}(\text{OH})_3$, que refuerzan la estabilidad química del metal y la resistencia a la corrosión [14, 46-48].

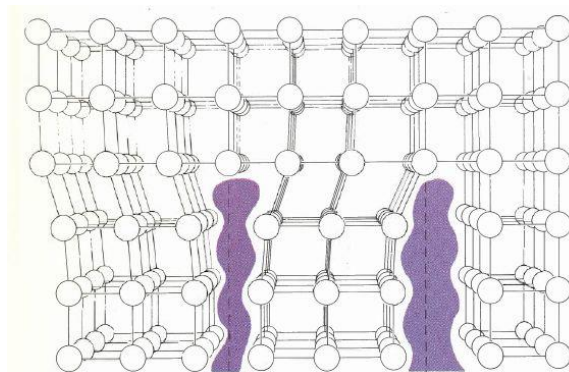


Figura 3. Efecto en la red cristalina del N^+ implantado.

P. Chatterjee et al., [41] y Y.Y. Miyagawa et al., [49] observaron que el Ni-EC modificado superficialmente mediante implantación iónica con Cr^+ en medios neutros presentaba una importante mejora en el comportamiento frente a la corrosión, disminuyendo hasta en dos órdenes de magnitud la densidad de corriente de pasivación. Análogamente, la bibliografía relativa al estudio del Ni-EC implantado con Cr^+ en medios ácidos, 0.5 M de H_2SO_4 , revela también mejoras en la resistencia a la corrosión debido a la formación de un óxido de carácter protector sobre la superficie del Ni-EC, cuyo espesor depende de la dosis de cromo utilizada [21, 23, 26, 46]. Esta mejora del comportamiento frente a la corrosión en medios ácidos también ha sido observada por D. Peng et al., [50, 51] al implantar sustratos de zircaloy-4 y circonio con Cr^+ a energías de 40 KeV. Estos autores concluyen que para este tipo de sustratos la formación de óxidos de cromo es también la responsable de la mejora de la resistencia a la corrosión en ambientes agresivos.

Se ha estimado que las mejoras en la resistencia a la corrosión y al desgaste, obtenidas por la implantación iónica, permiten un aumento de la vida en servicio de los componentes (independientemente del material) de hasta 10 veces, lo que supone un gran ahorro en los costes de mantenimiento y/o sustitución de piezas, derivados de estos

problemas de corrosión y/o desgaste [40]. Este ahorro es, además, superior al coste del tratamiento superficial, tal y como se refleja en el esquema recogido en la figura 4.

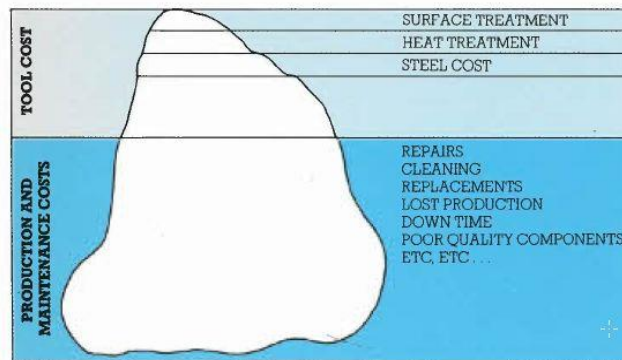


Figura 4. Costes totales de producción [52].

El proceso de la implantación iónica.

La implantación iónica es un tratamiento superficial que consiste en la incorporación de nuevos átomos dentro de las primeras capas superficiales de un material, con el objeto de cambiar su composición y estructura.

Este tratamiento consiste en el bombardeo de un sólido con iones acelerados mediante una excitación electromagnética. Los iones se producen en una fuente que consta de un filamento de tungsteno que se calienta por una corriente eléctrica que emite electrones por efecto termoiónico. Los electrones son acelerados por un campo eléctrico que ioniza los átomos y las moléculas del gas residual circundante, produciendo un plasma del que es posible extraer una corriente de iones positivos, figura 5. A continuación, estos iones se hacen pasar a través de un campo magnético que separa las distintas especies por masas atómicas y se les hace incidir sobre la muestra colocada en la cámara de blancos. Todo este proceso se realiza en condiciones de alto vacío, del orden de 10^{-5} - 10^{-6} mbar, para conseguir la adecuada trayectoria de los iones por lo que varias bombas de vacío están dispuestas a lo largo del recorrido de los iones [40].

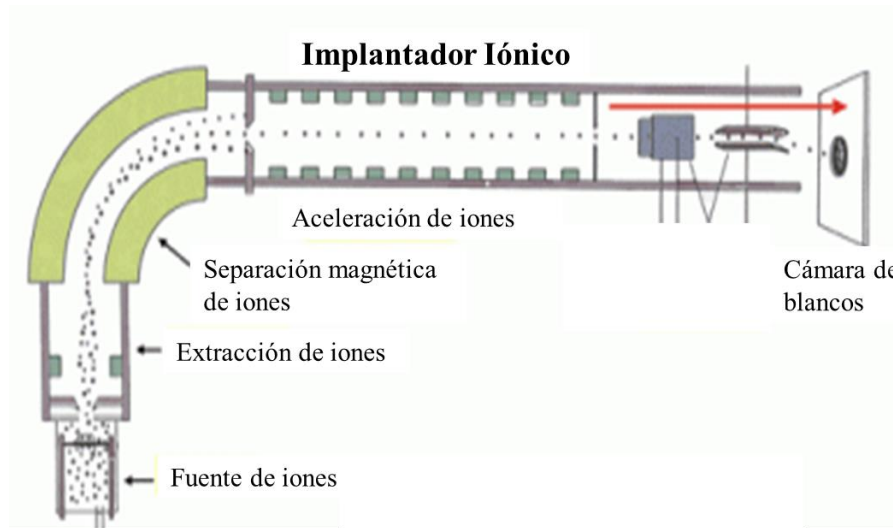


Figura 5. Elementos característicos de un implantador iónico.

Dependiendo del voltaje de aceleración empleado y de la masa del ión a implantar, se pueden realizar tres tipos de tratamiento diferentes [40], figura 6. En general, para energías de aceleración bajas, $E < 10 \text{ eV}$, los átomos se depositan en la superficie formando un *recubrimiento*; utilizando energías de aceleración medias, $100 \text{ eV} < E < 1000 \text{ eV}$, se produce un proceso de pulverización de la superficie conocido como *pulverización (sputtering)*; y, finalmente, para energías superiores a 100 KeV tiene lugar la *implantación iónica* que permite la incorporación de átomos dentro del blanco a profundidades comprendidas entre 30 y 300 nm. No obstante, si el ión a implantar es ligero, se pueden emplear energías de aceleración menores dado que los elementos ligeros, como el nitrógeno, penetran más en profundidad sin saturar la zona implantada.

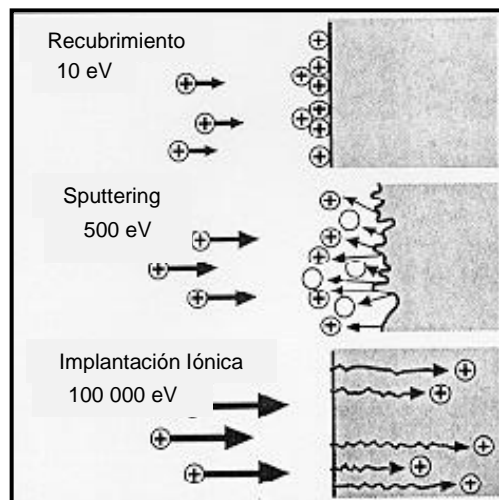


Figura 6. Distintos efectos del bombardeo iónico en una superficie dependiendo de la energía incidente (aceleración).

Debido a las características específicas de esta técnica de modificación superficial, la implantación iónica no produce un recubrimiento propiamente dicho dado que se trabaja a energías de aceleración altas (100 KeV-200 KeV) y es por ello que se obtiene más bien una zona de la superficie del sustrato modificada, en la que no es posible distinguir una intercara, por lo que no altera las dimensiones ni el acabado del sustrato, figura 7 y figura 8 [40].

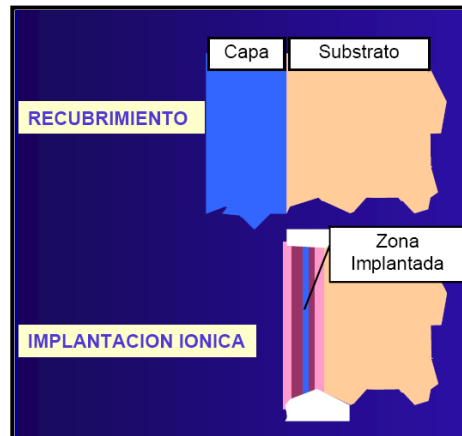


Figura 7. Diferencias entre un recubrimiento y una superficie implantada.

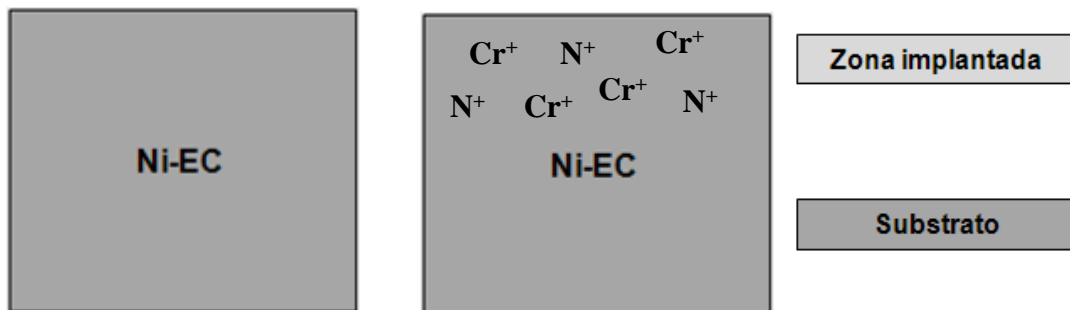


Figura 8. Izqda.) Ni-EC de referencia; dcha.) Esquema del corte transversal del Ni-EC implantado iónicamente.

Durante el proceso de implantación iónica se producen una serie de fenómenos de distinta naturaleza. Por un lado, aparecen los fenómenos de naturaleza balística, que hacen referencia al modelo de frenado o *Stopping Power* y que determinan la penetración media de un ión dentro de un sólido. Su localización en el interior del material va a depender de la densidad del mismo, de la energía de implantación empleada y de las masas atómicas del blanco y del ión implantado [53].

En general, el proceso de frenado es aleatorio y se produce de acuerdo a una distribución gaussiana, figura 9. Sin embargo, durante la implantación también se

produce un efecto de pulverización o arranque de material de la superficie, que es más importante cuanto mayor es la masa del proyectil -ion implantado-, de manera que es posible llegar a una situación en la que la máxima concentración del ión se sitúe en la superficie. Cuando se produce esta situación se dice que se ha alcanzado la dosis de saturación y a partir de ese momento ya no es posible aumentar la dosis retenida en el blanco [39, 54, 55]. La concentración máxima del elemento en el sustrato depende del tipo de ión implantado. Mientras que iones ligeros como el carbono y el nitrógeno pueden alcanzar concentraciones muy altas, del orden del 50% at., los iones pesados tienen dosis de saturación mucho más bajas, del orden del 5% at. [44, 56].

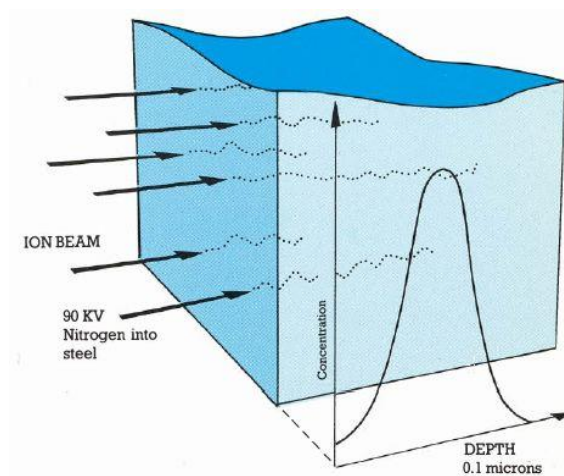


Figura 9. Distribución en profundidad de los iones implantados [52].

Pero además de estos fenómenos de naturaleza balística, durante la implantación también se producen fenómenos de naturaleza química y microestructural, resultado de la modificación y formación de nuevas fases, aleaciones o compuestos en una situación fuera del equilibrio [39, 54].

Todo ello implica que la realización del tratamiento superficial adecuado, mediante la técnica de la implantación iónica, requiere de una cuidadosa selección del tipo de ión a implantar, de la dosis utilizada y de la energía de implantación idónea para el sustrato a tratar. Sólo de esta forma será posible optimizar las propiedades superficiales de un sustrato concreto.

Como ya se ha descrito, una ventaja adicional que presenta la implantación iónica respecto a otras técnicas de modificación superficial es que no promueve cambios dimensionales en la pieza. Además, como consecuencia de la existencia de una transición gradual entre la zona tratada y el sustrato, no se forma una intercara propiamente dicha, previniendo el posible desprendimiento de la zona tratada con las

propiedades optimizadas, y, por tanto, de la consiguiente pérdida de las propiedades. Esto permite que el tratamiento pueda realizarse directamente en piezas acabadas, sin que sea necesaria una etapa posterior a su tratamiento.

Todas estas características sugieren que la implantación puede ser el tratamiento idóneo para moldes de micro-estampación, micro-grabado o piezas de gran precisión, puesto que al no modificar el acabado final de la pieza no altera el patrón realizado en la superficie del componente/molde, y éste puede aumentar su dureza y resistencia al desgaste con la implantación posterior sin que el diseño o textura se modifique. Además, al ser un tratamiento que se realiza a baja temperatura ($T < 150^{\circ}\text{C}$) en comparación con otras técnicas, figura 10, y ser aplicable en superficies sobre las que se han realizado otros tratamientos previos permite multiplicar sus efectos [40, 57-59].

Análogamente, la implantación es una técnica precisa y de gran repetitividad que puede limitarse selectivamente a partes específicas de las piezas que se desean tratar y presenta, además, una gran versatilidad debido a la gran variedad de iones que se pueden implantar. Estas dos características junto con el control de los parámetros que intervienen en el proceso, permite diseñar a medida el perfil de la superficie implantada en un sustrato concreto [47].

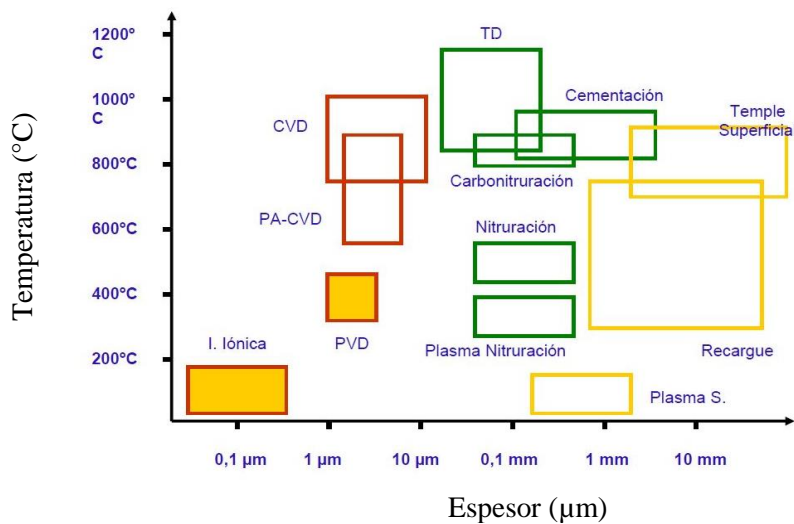


Figura 10. Relación de temperatura-espesor para diferentes técnicas de modificación superficial.

No obstante, la implantación iónica presenta también algunas limitaciones, como la necesidad de operar en condiciones de ultra alto vacío; además, el haz de iones debe incidir directamente sobre la superficie lo que impide el tratamiento de varios componentes al mismo tiempo, obligando a trabajar de manera secuencial [47]. Sin

embargo, el desarrollo posterior del tratamiento de implantación iónica por inmersión en plasma, “Plasma Immersion Ion Implantation” ha solventado, en cierta medida, estos inconvenientes permitiendo el tratamiento simultáneo de toda la superficie de la pieza, sin crear zonas de sombra. Se trata por tanto de una técnica más rápida, aunque en este caso la temperatura de la superficie aumenta, con lo que la modificación superficial no es sólo el resultado de un fenómeno balístico sino también difusivo [55].

Todas estas características hacen que la implantación iónica sea una técnica idónea para mejorar una amplia variedad de propiedades mecánicas como la dureza, la resistencia al desgaste y a la fatiga; propiedades catalíticas; reducir el coeficiente de fricción y aumentar la resistencia a la corrosión y oxidación en materiales con distintas aplicaciones industriales como [40]:

- Procesos de inyección de plásticos. Las cavidades de los moldes de inyección están expuestas a desgaste, tribocorrosión y ataque químico. La implantación de nitrógeno y cromo es una buena alternativa para aumentar la durabilidad de los moldes. Tanto en los moldes como en las boquillas de inyección de plásticos se han obtenido aumentos de la vida útil de entre 3 y 5 veces, como resultado de la mejora de la resistencia al desgaste y a la corrosión obtenida por la implantación con estos dos iones, cromo y nitrógeno.
- Conformado de papel. Corte y taladrado de papel. Tanto en cuchillas de corte como en el conjunto de punzones y matrices la implantación de nitrógeno, promueven un aumento del ciclo de vida útil de estas herramientas de entre 3 y 10 veces.
- Industria de automoción: amortiguadores y rodamientos. Los punzones empleados para compactar y conformar las pre-formas de los amortiguadores sufren desgaste por abrasión lo que hace que la implantación iónica sea una buena solución. La mayoría de los rodamientos utilizados en automoción están fabricados en acero 100Cr6, cuya temperatura de revenido es muy baja hecho que impide el uso del PVD para su recubrimiento. La implantación iónica con nitrógeno ha demostrado un aumento de su vida útil de 2 a 5 veces en ensayos acelerados.
- Industria alimentaria: moldes de helados, cuchillas de corte en la industria panificadora, fabricación de envases metálicos, cuchillas para pelado de

espárragos. En este último caso, la implantación con nitrógeno ha obtenido mejoras de la vida útil en servicio de 10 a 15 veces.

- Conformado de metales en procesos de fabricación de envases y acuñación de monedas. En el primero de los casos, el corte y conformado de láminas metálicas provoca serios problemas de desgaste siendo la implantación iónica una solución eficaz que compite con la técnica de PVD dado que se aplica a baja temperatura y no modifica los filos. En cuanto a la acuñación de monedas, ya desde los años 90 se usa la modificación superficial mediante implantación iónica en el tratamiento de troqueles tanto de monedas como de medallas.
- Industria médica, prótesis de cadera, rodilla y en distintos tipos de implantes fabricados en acero, aleaciones de titanio, CrCoMo o Nitinol; ya que pueden ser tratadas con éxito por implantación iónica, tanto para la prevención del desgaste como para mejorar su biocompatibilidad.

En líneas generales, la implantación iónica es, en algunas ocasiones una buena elección para mejorar las propiedades de corrosión y/o desgaste, especialmente en aquellas situaciones en las que no es posible la deposición de un recubrimiento o la exposición del sustrato a altas temperaturas. Cuando no existen esas dos limitaciones las técnicas de deposición física, PVD, y química, CVD, en fase vapor son dos alternativas técnica y económicamente competitivas a nivel industrial. La utilización de una u otra dependerá del tipo de desgaste a prevenir. Mientras que el PVD es la técnica más adecuada para mejorar la resistencia al desgaste severo en seco, el CVD es más adecuado para prevenir procesos de desgaste suave [13].

En la tabla I, se recogen las principales aplicaciones y las limitaciones de la implantación iónica en comparación con la deposición física en fase vapor (PVD) y deposición química en fase vapor (CVD) [40]. En ella se observa que la implantación iónica es recomendable para la mejora del desgaste adhesivo en cargas bajas; el desgaste de tipo abrasivo y para mejorar la resistencia a la corrosión. Uno de los principales inconvenientes que presenta la implantación iónica respecto a las otras técnicas es el bajo espesor de la capa tratada, inferior a 0.5 μm , lo que hace que esta técnica no sea apropiada para fenómenos de desgaste severos. En estos casos, las técnicas de PVD y CVD son las más idóneas, aunque los elevados espesores de recubrimiento, así como los procesos de limpieza necesarios tanto previos como finales,

no son adecuados para los procesos de micro-grabado, micro-estampación e impresión que nos ocupan.

Tabla I. Limitaciones y aplicaciones de diferentes técnicas de modificación superficial.

	Implantación Iónica	PVD	CVD
Aplicaciones	Desgaste adhesivo a cargas bajas. Desgaste abrasivo medio. Corrosión.	Desgaste adhesivo a cargas relativamente altas. Desgaste abrasivo severo. Corrosión.	Desgaste adhesivo en general. Desgaste abrasivo severo.
Limitaciones	Proceso unidireccional. Bajo espesor de la capa implantada ($<0.5 \mu\text{m}$) y por ello no es adecuado en situaciones de desgaste severo.	Proceso direccional. Se obtiene un recubrimiento del orden de $2-3 \mu\text{m}$. La limpieza previa al proceso de PVD es crítica. Puede no ser suficiente para desgaste abrasivo severo.	La temperatura puede alcanzar los 1000°C . Se obtiene un recubrimiento de espesor del orden de $3-10 \mu\text{m}$. Requiere de un proceso de pulido tras el tratamiento.

3.4. Estudio del comportamiento frente a la corrosión.

En el año 1974 la Federación Europea de Corrosión, definió el fenómeno de corrosión como el proceso espontáneo de degradación de un metal por la acción que ejerce el medio que lo rodea que le hace tender a una situación de equilibrio estable. Posteriormente la Organización Internacional de Normalización -ISO en su acrónimo inglés- definió este fenómeno como la interacción fisicoquímica entre un metal y su entorno que se traduce en cambios en las propiedades del metal y que a menudo puede conducir a un deterioro de la función del metal, el medio ambiente, o el sistema técnico del cual forman parte (ISO 8044-2015). Por tanto, la corrosión no sólo lleva asociada la pérdida de material sino también la pérdida de sus propiedades lo que condiciona la vida útil. De manera, que una elevada resistencia a la corrosión en las atmósferas y/o medios de trabajo es deseable para asegurar una larga vida en servicio.

La corrosión de un metal en un medio acuoso es un fenómeno de naturaleza electroquímica que está constituido por dos reacciones químicas elementales [60, 61], figura 11:

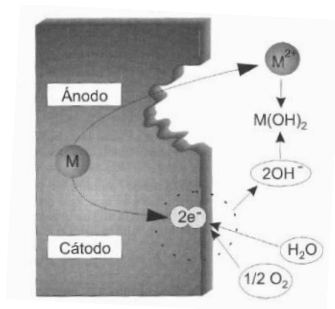


Figura 11. Esquema del proceso de corrosión electroquímica de un metal.

A) La reacción anódica o de oxidación del metal a iones metálicos que tiene lugar en el ánodo:



B) Y la reacción catódica o reducción del medio que tiene lugar en el cátodo, y que dependiendo del pH del medio puede ser:

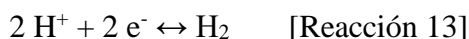
En medios aireados neutros o alcalinos. Reducción del oxígeno (O_2).



En medios desaireados, neutros o alcalinos. Reducción del agua



En medios desaireados ácidos. Reducción del protón (H^+).



En medios aireados, ácidos. Reducción del oxígeno:



Dependiendo de la naturaleza del medio y de las características microestructurales del material, la morfología del ataque desarrollado por un proceso corrosivo puede ser de diferentes tipos [61, 62]:

La corrosión uniforme, ocurre en presencia de heterogeneidades microestructurales con dimensiones comprendidas entre 1 y 0.1 micrómetros. Se trata de un tipo de ataque que tiene lugar sobre la superficie metálica de forma homogénea, de modo que la profundidad del ataque es la misma en todos los puntos. En este tipo de ataque existe

una relación directa entre la pérdida del material y la magnitud o gravedad del fenómeno y, por consiguiente, es posible estimar la vida útil en servicio de los materiales metálicos que lo sufren una vez conocida la evolución del fenómeno en las primeras etapas.

Por el contrario, cuando el ataque se produce en presencia de heterogeneidades de mayor tamaño, se produce la corrosión localizada, de forma selectiva o preferencial donde la pérdida de material no es uniforme en toda la superficie. Dentro de este tipo de corrosión existen distintas tipologías de ataque con características concretas: corrosión por picadura, intergranular, exfoliación, y/o corrosión en resquicio.

La corrosión por picaduras ocurre en zonas localizadas de la superficie que no suelen superar más de 1 o de 2 mm² por picadura y, crece hacia el interior del metal formando cavidades cuyo tamaño aumenta con rapidez debido a la mayor velocidad de ataque en el fondo de las picaduras [62]. Este tipo de ataque surge de manera inesperada, y como consecuencia de la existencia de defectos en la superficie del metal que, en presencia de un electrolito, origina la formación de una pila de corrosión debido a la distinta naturaleza electroquímica entre el defecto y su entorno. Como resultado de la aparición de este par galvánico local se produce la disolución del metal, con la formación de iones metálicos y el desprendimiento de electrones. En el cátodo del par tiene lugar la reducción de oxígeno, en medios neutros o alcalinos, al reaccionar éste con el agua y captar electrones procedentes de la reacción de oxidación del metal. Como consecuencia se produce una alcalinización local de la boca de la picadura procedentes de la reacción de oxidación del metal como resultado de la formación de OH⁻ en la reacción de reducción. Paralelamente, en el fondo de la misma, y como resultado de la hidrólisis del agua, y de la acumulación de los productos de corrosión que actúan como barrera impidiendo el paso del oxígeno, se producen iones H⁺, provocando la acidificación local en el seno de la picadura. Además, para mantener el equilibrio de carga, los iones Cl⁻, son atraídos hacia el interior de la picadura formando un compuesto clorurado del catión metálico, muy soluble, manteniendo así la cinética de disolución en el fondo de la picadura

La figura 12 muestra las formas que puede adquirir el ataque por picaduras, así como las reacciones que tienen lugar en la formación de las mismas.

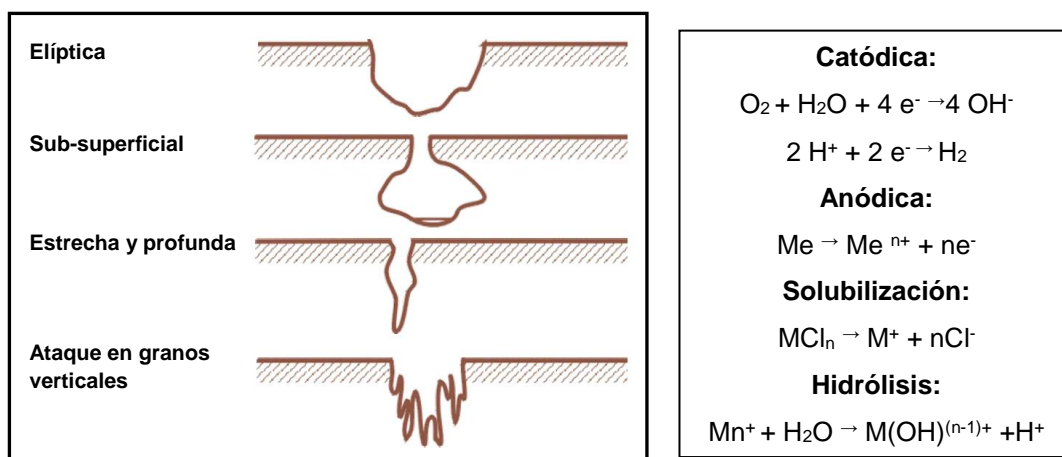


Figura 12. Izqda.) formas de corrosión por picaduras; dcha.) reacciones químicas en la formación de picaduras.

El ataque intergranular es un tipo de corrosión localizada que discurre de forma preferencial por las fronteras de grano. Se trata de un ataque que puede alcanzar grandes profundidades en distintas zonas. Al igual que el ataque por picaduras, este proceso consume muy poco metal, pudiendo pasar desapercibido bajo una inspección visual o en ensayos gravimétricos. Se produce debido a la formación de micropilas entre partículas de segunda fase, situadas en las fronteras de grano, y las zonas libres de precipitados adyacentes, que poseen distintos potenciales electroquímicos. Un ejemplo de este tipo de ataque es el que se desarrolla en los aceros inoxidable sensibilizados, figura 13, donde los precipitados -carburos de cromo- tienen una naturaleza catódica respecto de la matriz que les rodea, empobrecida en cromo, promoviendo su disolución. En general, las zonas libres de precipitados más próximas o de naturaleza anódica suelen ser zonas de disolución preferencial.

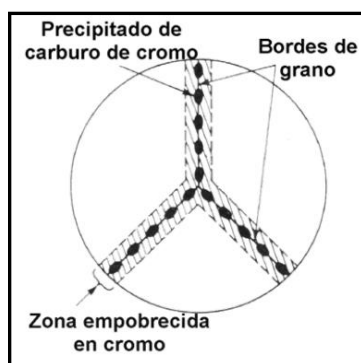


Figura 13. Esquema de corrosión intergranular en un acero inoxidable sensibilizado por precipitación de carburos de cromo.

La corrosión por exfoliación es una forma de ataque específica de metales o aleaciones con una estructura direccional de granos muy alargados y estrechos. El ataque discurre a

través de las fronteras de grano y de manera paralela a la superficie del metal. Esta dirección de disolución preferente coincide con la dirección de laminación o extrusión del material. Los productos de corrosión formados durante el ataque se acumulan en el interior de las fronteras de grano y aumentan de volumen ejerciendo una presión sobre los granos más superficiales que acaba levantándolos. Si la exfoliación es severa, se produce la pérdida de los granos más superficiales dando lugar a la delaminación.

La corrosión por resquicio es un tipo de ataque que se produce en uniones en las que existe un pequeño hueco o resquicio. En dichas zonas la renovación del electrolito es muy difícil dado que se encuentra condicionada por fenómenos de difusión. Generalmente la corrosión por resquicios está controlada por la formación de pilas de aireación diferencial originadas como consecuencia de la presencia de distintas presiones parciales de oxígeno en diferentes zonas de la superficie metálica. El ataque se localiza en zonas mal aireadas, pobres en oxígeno tal y como se muestra en la figura 14. La formación de productos de corrosión sólidos dificulta con el tiempo aún más el acceso de oxígeno y contribuye a favorecer el fenómeno.

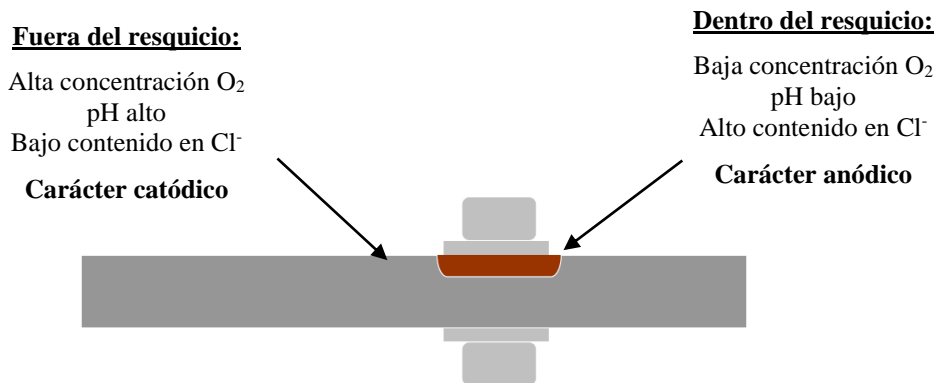


Figura 14. Esquema de corrosión en resquicio.

En general, el tipo de ataque corrosivo que experimentan el Ni y sus aleaciones es un ataque localizado que se puede manifestar de diversas formas: corrosión por picaduras, corrosión en resquicio y corrosión intergranular [23].

El ataque por picaduras en el Ni-EC se produce en presencia de ambientes corrosivos que contienen iones agresivos como los haluros (cloruros, fluoruros, etc.). El desarrollo de las picaduras depende tanto del pH como de la temperatura del medio.

La corrosión intergranular aparece en aleaciones de Ni que presenten un cierto grado de impurezas y debido a la presencia de carbono. El ataque se produce como resultado de

la formación de carburos en los límites de grano durante los tratamientos térmicos. El ataque se origina por la aparición de micropilas galvánicas entre el borde de grano e interior del mismo. No obstante, en el Ni-EC de alta pureza donde el contenido en carbono es muy bajo este tipo de ataque intergranular no se produce.

Para estudiar los fenómenos de corrosión existen diferentes técnicas electroquímicas que permiten evaluar los parámetros termodinámicos y cinéticos que lo caracterizan. La mayor parte de los métodos electroquímicos se basan en la perturbación controlada de una de las dos variables eléctricas fundamentales, potencial o corriente y en la medida del valor que adquiere la otra variable como consecuencia de la alteración del sistema. Las técnicas electroquímicas de estado estacionario determinan la velocidad de corrosión por medio del registro de las curvas densidad de corriente-potencial (i - E). En este tipo de técnicas, de corriente continua, se aplica una perturbación de potencial o de intensidad dando lugar a los denominados ensayos potenciodinámicos o galvanostáticos respectivamente.

Por otra parte, las técnicas de estado no estacionario se basan en la aplicación de una perturbación de frecuencia variable a un sistema que se encuentra en equilibrio o en estado estacionario y en el estudio posterior de la relajación del sistema. Dado que los procesos elementales se relajan a velocidades distintas, en función del valor de su constante de tiempo, el análisis de la respuesta del sistema proporciona información sobre cada uno de los procesos elementales implicados en el proceso corrosivo [60, 63, 64].

3.5. Estudio del comportamiento frente al desgaste.

Otro fenómeno importante que provoca la degradación de los materiales es el desgaste. Este fenómeno se produce cuando dos superficies se encuentran en contacto en movimiento relativo. La ciencia que estudia los procesos de fricción y desgaste de los materiales es la tribología y es a partir de mediados de la década de los sesenta cuando se reconoce su importancia.

El desgaste es un fenómeno multi-disciplinar que depende de un gran número de variables, y que puede ocurrir por mecanismos diferentes. De ahí que la clasificación del desgaste sea todavía compleja. En la tabla II se recogen algunas de las clasificaciones establecidas por Lancaster en 1990 [65] de acuerdo a: los tipos de

desgaste, movimiento, geometría del contacto, mecanismo, carga aplicada, lubricación y/o material.

Tabla II. Clasificación de los tipos de desgaste.

Base de la clasificación	Tipos de desgaste	
1. General	Adhesivo	Corrosivo
	Abrasivo	Fatiga
2. Movimiento	Deslizamiento	Impacto
	Recíproco	
3. Geometría	Bola sobre disco	Bola sobre anillo
	Cilindro sobre cilindro	
4. Mecanismo	Delaminación	Adhesión
	Oxidación	Deformación plástica
	Erosión	
5. Carga aplicada	Carga baja	Carga elevada
6. Lubricación	Lubricado	No lubricado
7. Material	Metal	Cerámico
	Polímero	Compuesto

De forma general, el desgaste se define como la pérdida de material que se produce en la región más superficial de un sólido, como consecuencia del movimiento relativo entre dos cuerpos en contacto bajo una determinada carga [63]. Dependiendo de cómo sea la configuración del contacto se pueden distinguir diferentes procesos de desgaste: por deslizamiento, rodamiento e impacto de partículas, figura 15.

El desgaste por deslizamiento ocurre cuando dos superficies sólidas se deslizan una sobre la otra. Si además estas superficies se deslizan al aire, el desgaste se denomina desgaste por deslizamiento en seco, aunque con frecuencia, la atmósfera que rodea a las superficies en contacto contiene un grado de humedad apreciable. Por el contrario, si entre las superficies existe lubricación, se reduce el coeficiente de fricción disminuyendo la degradación de las superficies respecto de la situación en seco, pero no supone la desaparición completa del desgaste.

El impacto de partículas sobre una superficie en un ambiente agresivo también puede provocar una degradación del material de tipo erosivo. Un ejemplo de procesos de erosión – corrosión es el que puede ocurrir en tuberías, válvulas, bombas, etc. En estos casos, la acción combinada del flujo de un medio agresivo (agua, gas, petróleo, etc.) con partículas en suspensión, puede causar daños mecánicos por impacto con la superficie, y provocar un fallo catastrófico del material.

En condiciones de rodamiento también se producen fenómenos de desgaste, como los que tienen lugar en rodamientos, cojinetes de bolas. En estas situaciones aun operando en condiciones lubricadas para prevenir los efectos de la corrosión y el desgaste, se pueden causar fenómenos de tribocorrosión debido a la contaminación del aceite con agua, lo que produce un aumento de la agresividad del medio.

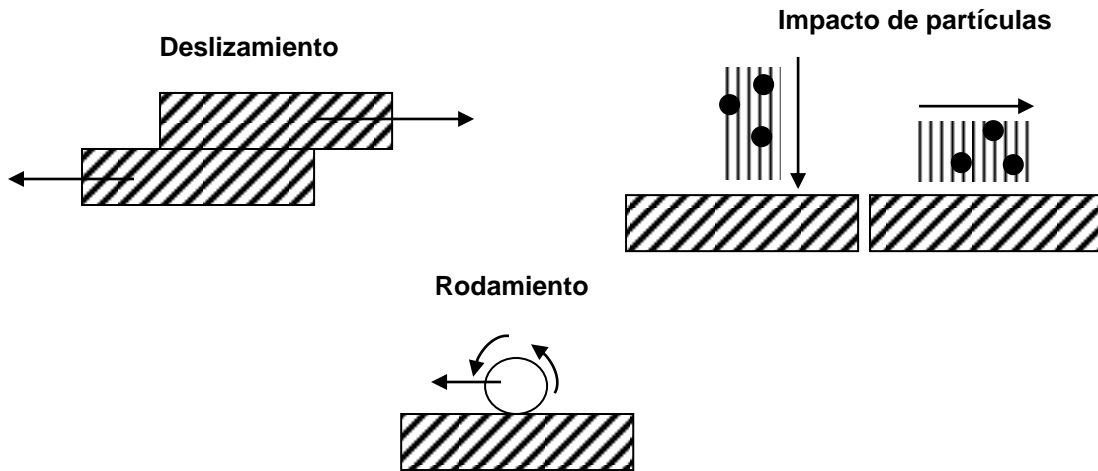


Figura 15. Configuraciones de contacto en procesos de desgaste.

Para evaluar la resistencia al desgaste se emplean diferentes tipos de ensayos que se clasifican en función de la geometría de contacto empleada: disco sobre disco, punzón sobre disco, bola sobre disco, etc., figura 16; pero también, en función del movimiento relativo entre las dos superficies: deslizamiento, rodamiento, impacto/erosión; y finalmente también pueden clasificarse en función del movimiento: unidireccional o bidireccional [66, 67].

Un caso particular del movimiento bidireccional es el *fretting*, el cual conlleva la degradación de las propiedades del material debido a un movimiento bidireccional de muy pequeña amplitud, que suele producirse como resultado de la existencia de vibraciones [68].

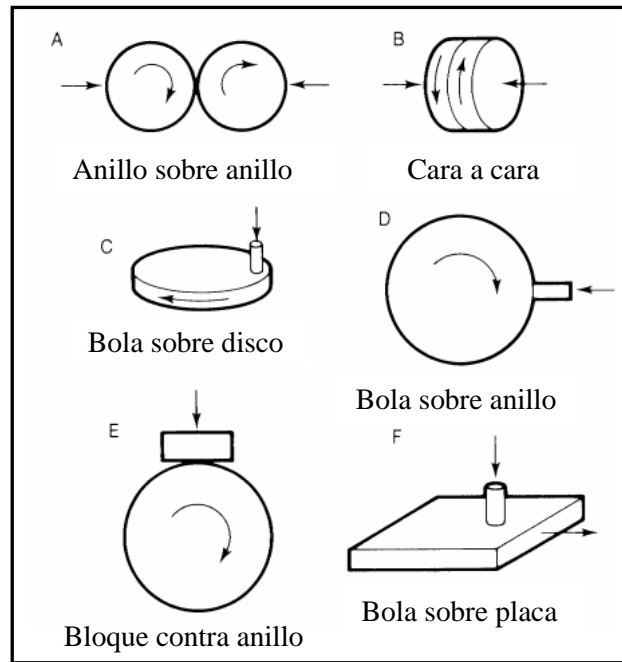


Figura 16. Ensayos de desgaste por deslizamiento en función de la geometría de contacto.

El tipo de desgaste que se produce depende de los materiales en contacto y de las condiciones de deslizamiento, originando distintos mecanismos de degradación que se clasifican en desgaste por: abrasión, adhesión, erosión, fatiga, oxidación y tribocorrosión [62, 66, 67, 69].

El desgaste abrasivo se define como la eliminación o desplazamiento de material de una superficie por la acción de partículas duras atrapadas entre las superficies deslizantes. Existen dos tipos de abrasión [70]: abrasión por desgaste de dos cuerpos, cuando las protuberancias duras de una superficie son deslizadas contra la otra; y abrasión por desgaste de tres cuerpos, cuando las partículas tienen posibilidad de deslizarse o girar entre las dos superficies de contacto, figura 17.

De forma general, la resistencia a la abrasión aumenta con la dureza del material. Sin embargo, otros factores como la microestructura del material, juegan también un papel importante dado que influyen en la deformación que sufren los materiales en contacto. Por ejemplo, las cerámicas son materiales muy duros, pero frágiles de manera que las partículas desprendidas durante su rotura pueden aumentar el desgaste, ya que, al quedar atrapadas, actúan como un tercer cuerpo, ejerciendo un efecto abrasivo, aumentando la severidad del desgaste. Por tanto, para mejorar la resistencia al desgaste de un material no basta solo con aumentar su dureza, sino que también es necesario mejorar su tenacidad a la fractura.

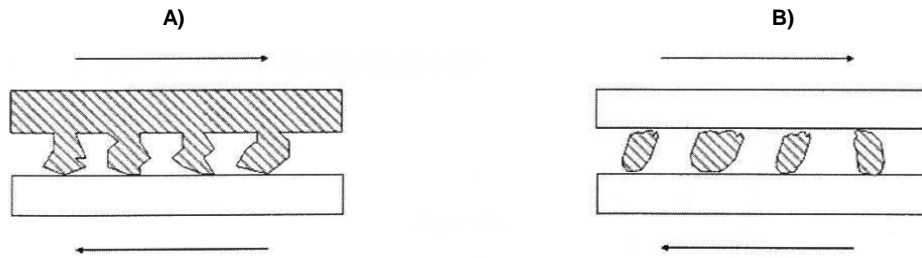


Figura 17. Tipos de abrasión: a) abrasión de dos cuerpos; b) abrasión de tres cuerpos.

El desgaste adhesivo fue descrito por primera vez por J. T. Burwell y C.D. Strang [71] como la transferencia de material de una superficie a otra como consecuencia del deslizamiento bajo una carga aplicada. La presión entre las protuberancias de los dos materiales en contacto puede ser lo suficientemente elevada como para provocar una deformación plástica y una soldadura en frío [72, 73]. En este tipo de desgaste las superficies que se encuentran en contacto se adhieren fuertemente formando auténticas uniones entre ellas dependiendo de la carga aplicada, la velocidad de deslizamiento y la temperatura, figura 18.

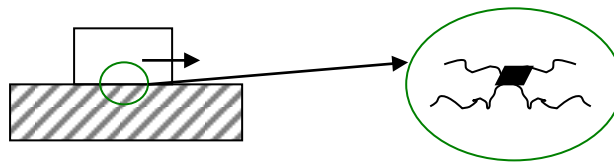


Figura 18. Esquema de desgaste adhesivo.

El desgaste erosivo se define como la pérdida de material de la superficie debido al impacto de partículas sólidas o líquidas a alta velocidad [62, 66, 67]. En la figura 19 se recogen algunas situaciones en las que se producen los fenómenos de desgaste por erosión [62]. En el desgaste erosivo un parámetro fundamental que determina la severidad del desgaste es la densidad de las partículas. Cuanto mayor es la densidad de las partículas, mayor será la erosión o deformación producida por los impactos de las mismas, ya que, a mayor masa, mayor será la energía del impacto. Análogamente, a igual velocidad y densidad de las partículas, el mayor tamaño de las mismas producirá un desgaste erosivo mayor. En este sentido, el impacto de líquidos influye de forma notable en la aceleración del desgaste, puesto que la velocidad de impacto del líquido suele ser una función exponencial de la velocidad de desgaste [74].

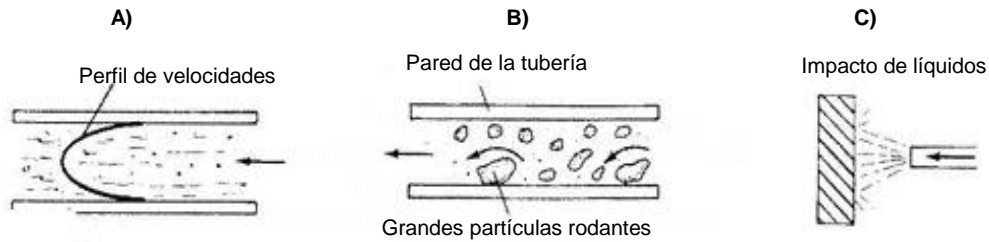


Figura 19. Desgaste por erosión: a) partículas a altas velocidades; b) conducción de rocas en tuberías; c) impacto de líquidos.

El desgaste por fatiga es el resultado de esfuerzos cíclicos entre las asperezas de dos superficies en contacto [62, 66, 67, 75]. Este proceso de desgaste es el resultado de la acumulación de daños o defectos en la estructura cristalina, como el aumento de dislocaciones debido a las tensiones introducidas. Este apilamiento de dislocaciones origina la formación de grietas superficiales y sub-superficiales que acaban coalesciendo, figura 20. Este tipo de desgaste suele ocurrir en engranajes o cojinetes, donde los esfuerzos cortantes máximos que actúan sub-superficialmente, originan una grieta que en sucesivas deformaciones plásticas crece por fatiga, hasta alcanzar la superficie del elemento, y finalmente originar el fallo.

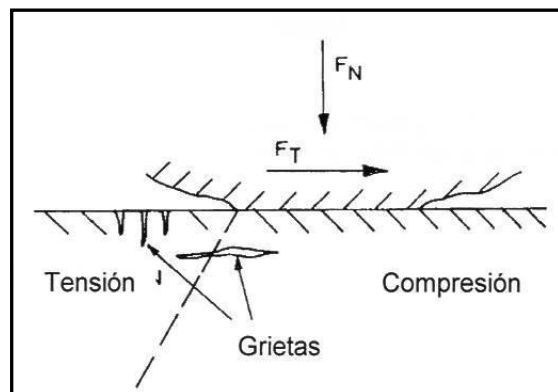


Figura 20. Desgaste por fatiga. Esquema de la formación de grietas superficiales y sub-superficiales.

Finalmente, el desgaste oxidativo se produce cuando hay un deslizamiento relativo de superficies metálicas, sin lubricación y en presencia de aire u oxígeno. El calor que se genera como resultado de la fricción en la zona de contacto provoca la oxidación, figura 21. En este tipo de desgaste la temperatura y la velocidad son dos parámetros importantes que determinan la velocidad de formación del óxido. Para el caso de aleaciones de base Fe, la temperatura y la velocidad pueden favorecer la formación de un tipo óxido u otro. A velocidades y temperaturas bajas se forma $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, mientras

que a velocidades y temperaturas medias se formará Fe_3O_4 y a altas velocidades y/o temperaturas predomina la formación de FeO [62, 66, 67].

En el desgaste oxidativo se pueden distinguir tres etapas: difusión del oxígeno hacia la superficie metálica; engrosamiento de la capa de óxido; y, por último, la ruptura del óxido durante el deslizamiento. Esta última etapa depende de la adherencia del óxido y de las tensiones generadas durante el deslizamiento [62, 66, 67].

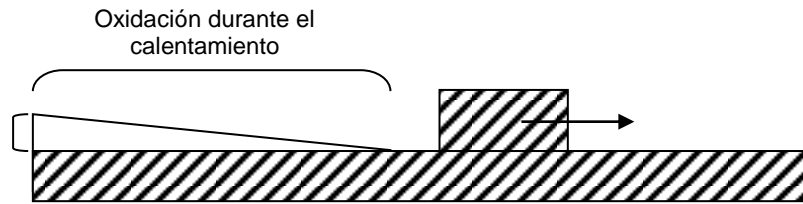


Figura 21. Desgaste oxidativo. Esquema del crecimiento de óxido superficial.

La pérdida de volumen de material debida a la oxidación viene dada por la ecuación de Archard [76].

$$V_{\text{desgaste-oxidación}} = K_{\text{oxidación}} \frac{W}{3\sigma T} V_c \Delta T \quad [\text{Ecuación 1}]$$

Donde $K_{\text{oxidación}}$ es el coeficiente de desgaste químico que es directamente proporcional al volumen desgastado; W es la carga aplicada, σ es la tensión normal aplicada, V_c es la velocidad de desplazamiento y ΔT es el incremento de temperaturas. Cuanto mayor es la velocidad de reacción de oxidación, mayor es la $K_{\text{oxidación}}$, y con ello, mayor velocidad de desgaste.

Los principales mecanismos de desgaste que se han descrito en aleaciones de base níquel son: el desgaste adhesivo, abrasivo y oxidativo [17, 37, 77-80].

El desgaste adhesivo se ha observado en procesos de moldeo de plásticos, donde hay presencia del contracuerpo empleado en los bordes de las huellas del molde fabricado en una aleación de níquel. No obstante, en determinadas situaciones, los mecanismos de desgaste suelen ser bastante complejos, dado que tras la transferencia del metal al contracuerpo, aparece también el desgaste abrasivo [81-83].

3.6. Estudio del comportamiento frente a la tribocorrosión.

El término tribocorrosión hace referencia al mecanismo de degradación superficial que se produce como resultado de la acción simultánea del desgaste mecánico y los procesos electroquímicos/químicos [67]. Más concretamente, es un proceso que produce la

degradación de un metal como resultado de un contacto mecánico (deslizamiento, fricción, impacto) combinado con la acción corrosiva del medio que le rodea [69, 84].

La tribocorrosión puede tener lugar en la práctica en sistemas muy diferentes, que de forma general impliquen el movimiento relativo entre dos cuerpos en presencia de un medio agresivo. Como resultado de la acción simultánea de estos dos factores, mecánicos y electroquímicos, aparecen efectos sinérgicos que pueden dar lugar a una pérdida de material superior a la mera suma de las pérdidas de material ocurrida por cada uno de estos factores de forma independiente. Sin embargo, la aparición de estas sinergias no tiene porqué ser necesariamente negativa, en ciertas situaciones puede ocurrir que la pérdida de material sea incluso menor que en ausencia de medio agresivo.

S.W. Watson et al., [85] determinaron que la pérdida total de material debido a un proceso de tribocorrosión, se puede calcular con la siguiente expresión:

$$V_T = W + C_o + S_c + S_w \quad [\text{Ecuación 2}]$$

dónde: V_T , el volumen total desgastado es la suma de: la degradación debida al efecto puramente mecánico, en ausencia de corrosión - W -; el volumen eliminado por efecto puramente corrosivo, en ausencia de deslizamiento - C_o -; el desgaste debido a los factores sinérgicos entre ambos procesos - $S_c + S_w$ -, siendo S_c la aceleración de la corrosión debido al efecto mecánico y S_w la aceleración de desgaste debido a la corrosión, respectivamente [70].

La tribocorrosión es, por tanto, un fenómeno muy complejo que depende de diversos factores, figura 22 [70, 86-89]. La naturaleza de los materiales que forman el contacto tribológico, su dureza, la microestructura y su acabado superficial influyen de forma determinante en el coeficiente de fricción, la tasa y tipo de desgaste. Análogamente, los factores mecánicos como la fuerza normal aplicada, el tipo de contacto impuesto, la velocidad de deslizamiento, tienen también una notable influencia. Por ejemplo, la carga mecánica puede promover un endurecimiento superficial y el tipo de movimiento relativo entre las dos superficies, la forma y el tamaño de los componentes del par tribológico determinan la naturaleza del tribocontacto. Una lenta velocidad de deslizamiento en un material pasivo, puede permitir la repasivación de la superficie. Por el contrario, velocidades de deslizamiento altas, pueden impedir la repasivación de la superficie, y la rápida eliminación mecánica de la capa pasiva deja expuesta al medio agresivo, un material menos resistente a la corrosión. Y, por tanto, acelerando su

velocidad de disolución se estará contribuyendo a un aumento del desgaste en comparación con el desgaste en seco. La composición del medio agresivo, su pH, y la temperatura son factores que también influyen en la estabilidad química de los materiales y, por tanto, pueden contribuir a acelerar el desgaste ya que, si el material no es estable químicamente, este puede verse incrementado como consecuencia de un aumento de la disolución del material.

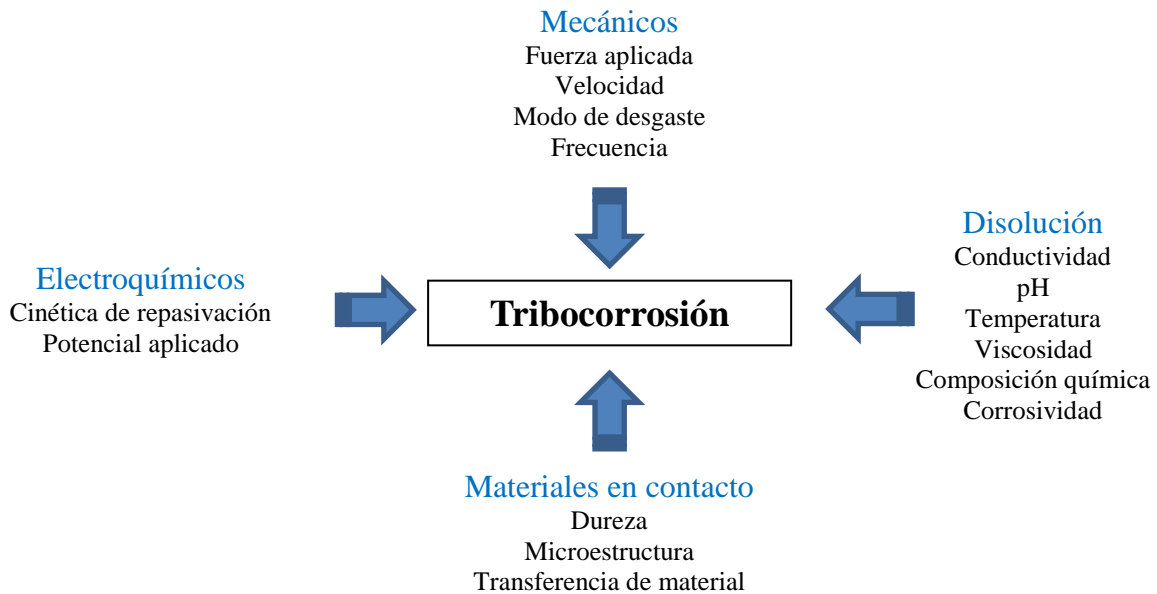


Figura 22. Factores que influyen en el proceso de corrosión-desgaste.

Por tanto, la estabilidad química del material, su resistencia a la corrosión, su naturaleza electroquímica -activa, pasiva- y su cinética de repasivación influyen de manera determinante en los procesos de tribocorrosión. En materiales que presentan susceptibilidad a la corrosión intergranular, la disolución preferencial de las fronteras de grano puede favorecer el desprendimiento mecánico de los granos, contribuyendo a un aumento en la pérdida de material de la superficie. Por otra parte, la presencia de picaduras en la superficie del material, pueden actuar como concentradores de tensión -entallas- y contribuir a eliminar el material plásticamente deformado. Por último, la disolución de zonas superficiales endurecidas puede dejar al material subyacente, más blando, expuesto a condiciones de erosión severas.

En definitiva, la naturaleza electroquímica de un material y su resistencia a la corrosión determina las condiciones de contacto, e influye en el deslizamiento (coeficientes de fricción, regímenes de desgaste), estableciendo un complejo sistema de sinergias que

convierten al fenómeno de tribocorrosión en un proceso complejo de estudiar y entender.

En la figura 23 se recogen algunas de las sinergias que pueden aparecer en un metal recubierto de una capa de óxido, expuesto a un medio agresivo y que simultáneamente está sometido a deslizamiento en contacto con otra superficie [67]:

1. Si la película que se forma es estable y de naturaleza lubricante, su presencia puede reducir la corrosión y el desgaste. En este caso la sinergia establecida entre ambos tiene un efecto positivo, minimizando el desgaste y la pérdida de material, figura 23.1.
2. Si la película formada es poco estable químicamente, la velocidad de desgaste puede verse acelerada debido a su sucesivo crecimiento y eliminación. Por otra parte, si dicha capa origina la formación de partículas de desgaste -debris-, el efecto abrasivo de las partículas puede acelerar aún más el desgaste de la superficie. Pero, alternativamente, estas partículas también podrían depositarse en ciertas zonas polarizándolas catódicamente, originando la aparición de nuevas pilas de corrosión. En ambos casos el efecto corrosivo acelera el desgaste mecánico aumentando así el factor de aceleración de desgaste debido a la corrosión (S_w), figura 23.2.
3. Si la película de óxido se elimina por la acción mecánica, o como resultado de un ataque localizado, podría originarse la aparición de un par galvánico entre las zonas desgastadas y las zonas aún recubiertas de óxido. En este caso el material presentará una aceleración de la corrosión en el área desgastada debido al efecto mecánico y el factor de aceleración de la corrosión debido al efecto mecánico (S_c) aumentará, figura 23.3.
4. Finalmente, también es posible que la corrosión y el desgaste se pueden dar de manera independiente, generando una pérdida material equivalente a la suma de los dos fenómenos por separado. En este caso, se formarían productos de corrosión no adherentes sobre la superficie, figura 23.4.

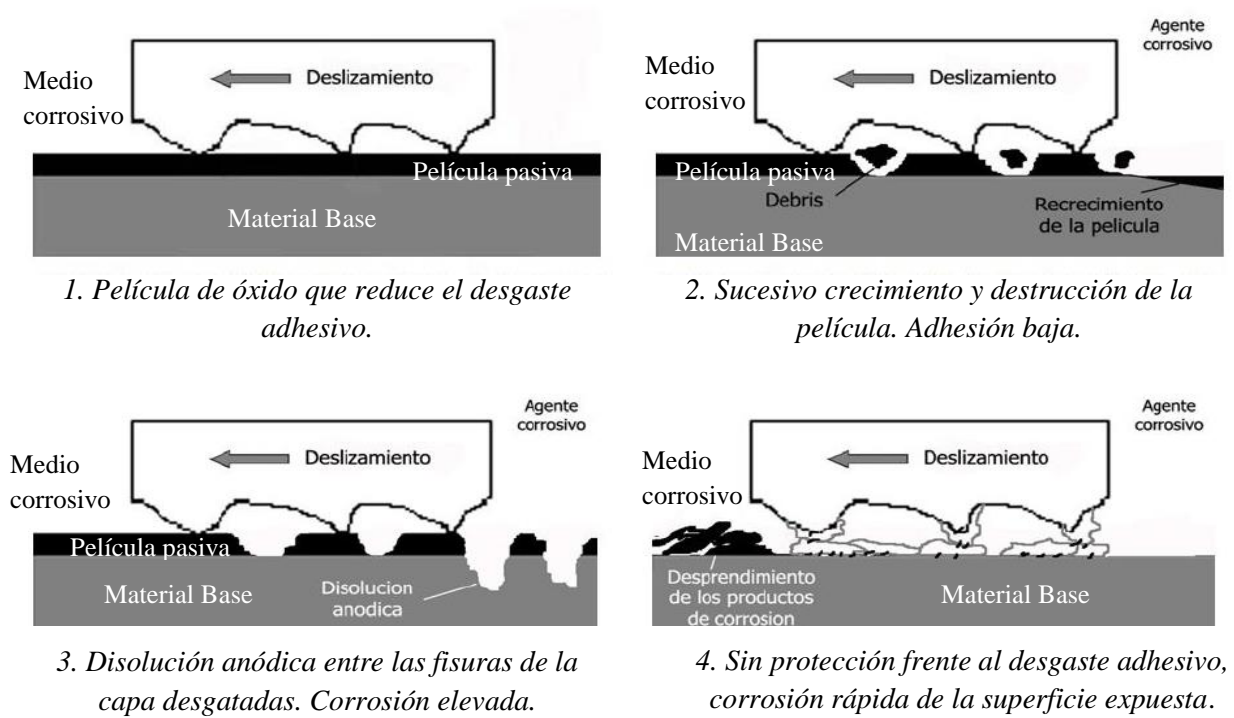


Figura 23. Posibles modelos de interacción en los procesos de tribocorrosión.

Finalmente, es importante mencionar, que aunque los fenómenos de tribocorrosión normalmente se asocian a una degradación severa del material, en algunas ocasiones estos procesos también pueden ser de interés, como por ejemplo, en los procesos de pulido químico-mecánicos (CMP) que se utilizan en la fabricación de circuitos integrados donde la eliminación de material resultante de las interacciones químicas y mecánicas se utiliza para obtener superficies planas con un control específico de la rugosidad superficial [86].

Capítulo

4

OBJETIVOS

Las mejoras en los procesos de micro-grabado, micro estampación y sellado de materiales blandos poseen una gran relevancia tecnológica en el diseño y en la producción de superficies ya que permiten la optimización de los procesos de producción en varios órdenes de magnitud respecto a las tecnologías de micro-fabricación: el micro-corte, el láser o la electro-descarga de mecanizado.

En los últimos años el Ni-EC ha experimentado un gran auge en aplicaciones de micro-grabado, micro-estampación e impresión debido a su fácil procesado y a la excelente resistencia a la corrosión que presenta en medios neutros, resultado de la formación de una capa de óxidos e hidróxidos de níquel. Sin embargo, su baja resistencia al desgaste y a la corrosión en medios agresivos limita el rango de aplicaciones del Ni-EC a materiales blandos y a medios de baja agresividad, restringiendo su uso en aplicaciones de impresión donde las tintas empleadas presentan carácter ácido o alcalino además de partículas en suspensión.

Uno de los mayores retos de estas técnicas de micro-grabado o micro-estampación es la transferencia óptima del patrón de molde o utillaje al material en producción en grandes series, que requieren de alta dureza y tenacidad.

El **objetivo general** de la presente tesis es la mejora de la **resistencia al desgaste y a la corrosión en medios agresivos del Ni-EC**. Para ello se ha empleado la técnica de la implantación iónica que permite modificar las propiedades de la superficie sin alterar los patrones de micro-estampación o micro-grabado diseñados en la superficie del níquel depositado electroquímicamente -Ni-EC-.

Para la consecución de este objetivo general, se han realizado diversos estudios destinados a establecer los mecanismos físicos y químicos que producen los cambios en la composición química y en la microestructura del sustrato implantado, así como su influencia en la resistencia a la corrosión y en el desgaste.

Para ello, las muestras fueron implantadas inicialmente con un solo tipo de ion, Cr^+ o N^+ , empleando diferentes dosis y energías de implantación, con el fin de determinar la influencia de cada uno de los iones en la resistencia al desgaste y a la corrosión. A continuación, el estudio se realizó sobre muestras de Ni-EC co-implantadas de forma secuencial con Cr^+/N^+ a diferentes dosis y energías de implantación de nitrógeno y, modificando el orden de implantación de los iones.

La consecución de este objetivo general se ha realizado a través de los siguientes **objetivos específicos**:

- Caracterización de los perfiles de implantación iónica del Ni-EC mediante técnicas de análisis de superficies: perfilometría confocal, espectroscopia de lámpara de descarga luminiscente (GDL), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopia de retrodispersión Rutherford (RBS); para establecer los cambios en la rugosidad, composición y microestructura de las superficies tratadas con Cr^+ , N^+ y Cr^+/N^+ a distintas dosis y energías de implantación.
- Estudio del comportamiento frente a la corrosión en medios neutros, ácidos y alcalinos de muestras de Ni-EC implantadas con Cr^+ , N^+ y Cr^+/N^+ , para determinar la dosis, energía y orden de implantación de los iones que promueven mejoras en la resistencia a la corrosión.
- Caracterización de la dureza y de la resistencia al desgaste de las muestras implantadas con Cr^+ , N^+ y Cr^+/N^+ para establecer las condiciones óptimas de implantación que promueven las mayores mejoras en el desgaste, y determinar la influencia de los parámetros de implantación en las tasas de desgaste.
- Estudio del comportamiento en tribocorrosión para establecer las sinergias establecidas entre la corrosión y desgaste en las muestras tratadas.

Capítulo

5

**DESCRIPCIÓN
EXPERIMENTAL**

5.1. Material de estudio.

5.1.1. Material de referencia.

El material objeto de estudio son láminas de níquel obtenidas electroquímicamente -Ni-EC- de un alto grado de pureza, 99.99% at. de 2 mm de espesor y de 30 x 30 mm², figura 24. Este material fue suministrado por la Fábrica Nacional de Moneda y Timbre (Real Casa de la Moneda) a través de la Asociación de Industria Navarra (AIN).

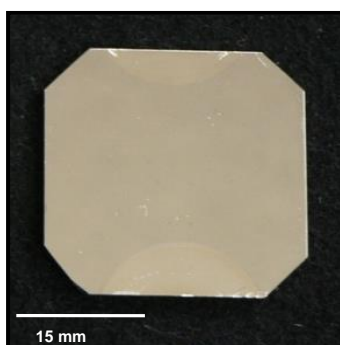


Figura 24. Macrografía de una muestra de Ni-EC.

5.1.2. Implantación iónica.

Los tratamientos de implantación iónica se realizaron en las instalaciones de la Asociación de Industria Navarra (AIN) en Pamplona (España) empleando un implantador iónico DanFysik, figura 25. El equipo consiste en una fuente de iones Freeman capaz de producir iones a partir de compuestos sólidos, líquidos o gaseosos; y un sistema de separación de masas, para todos los isótopos del sistema periódico. Los iones producidos en la fuente son acelerados electrostáticamente hasta alcanzar una energía de hasta 200 KeV, para iones monovalentes, empleando para ello una intensidad de haz de hasta 10 mA. Estos iones acelerados pasan a una cámara de tratamiento de 3 m³ de capacidad que dispone de un sistema de movimiento de piezas de 5 ejes automatizado, y un analizador de masas Hiden tipo Halo 201, para el control del tratamiento. Tanto el acelerador como la cámara de tratamiento operan en condiciones de alto vacío (10⁻⁶ mbar).



Figura 25. Vista general del implantador iónico empleado para realizar los tratamientos de modificación superficial sobre el Ni-EC.

Antes de la implantación, las muestras de Ni-EC se pulen hasta alcanzar una rugosidad media (Ra) inferior a 15 nm y posteriormente se limpian en agua destilada en un baño de ultrasonidos.

A continuación, las muestras se introducen en la cámara de tratamiento para su implantación con un haz de iones de Cr^+/N^+ de incidencia normal, y en las dosis y energías de implantación recogidas en la tabla III. Todo el proceso se realiza a una temperatura inferior a 50°C.

Tabla III. Condiciones de la implantación iónica en las muestras estudiadas.

Iones	Muestra	Energía Cr^+ (KeV)	Dosis Cr^+ (iones/cm ²)	Energía N^+ (KeV)	Dosis N^+ (iones/cm ²)	Orden iones co-implantados
Ni-EC	Ni-EC					
Cr^+	C4	150	$1.3 \cdot 10^{16}$	-	-	-
	C1	150	$5 \cdot 10^{16}$	-	-	-
	C3	150	$8.7 \cdot 10^{16}$	-	-	-
	C5	140	$3 \cdot 10^{17}$	-	-	-
N^+	N3	-	-	70	$1 \cdot 10^{16}$	-
	N2	-	-	70	$5 \cdot 10^{16}$	-
	N1	-	-	70	$3 \cdot 10^{17}$	-
	N4	-	-	30	$3 \cdot 10^{17}$	-
Cr^+/N^+	NC3	140	$3 \cdot 10^{17}$	70	$1 \cdot 10^{16}$	$\text{Cr}^+ \rightarrow \text{N}^+$
	NC2	140	$3 \cdot 10^{17}$	70	$5 \cdot 10^{16}$	$\text{Cr}^+ \rightarrow \text{N}^+$
	NC1	140	$3 \cdot 10^{17}$	70	$3 \cdot 10^{17}$	$\text{Cr}^+ \rightarrow \text{N}^+$
	NC5	140	$3 \cdot 10^{17}$	50	$3 \cdot 10^{17}$	$\text{Cr}^+ \rightarrow \text{N}^+$
	NC4	140	$3 \cdot 10^{17}$	30	$3 \cdot 10^{17}$	$\text{Cr}^+ \rightarrow \text{N}^+$
	NC6	140	$3 \cdot 10^{17}$	30	$3 \cdot 10^{17}$	$\text{N}^+ \rightarrow \text{Cr}^+$

5.2. Evaluación de las capas implantadas.

5.2.1. Caracterización de las muestras.

La caracterización de las muestras tratadas se ha realizado empleando diferentes técnicas de estudio tales como: perfilometría confocal, microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía (EDS), espectroscopia de lámpara de descarga luminiscente (GDL), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopia de retrodispersión de Rutherford (RBS).

5.2.1.1. Perfilometría confocal.

La rugosidad lineal de las muestras se evaluó mediante un perfilómetro confocal/interferométrico Sensofar modelo PL μ 2300, figura 26, empleando un ocular de 20X que determina una longitud de medida de 560 μ m. Se realizaron varias medidas en tres zonas diferentes de la superficie de cada muestra, registrando un total de 8 medidas en cada una de ellas. Con el fin de eliminar la ondulación y la inclinación se empleó un filtro de ondas -separador de ondas o cut-off- de tipo gaussiano, con un valor de longitud separadora -o cut-off-, $\lambda_c = 0.08$ mm. El valor medio de la rugosidad lineal, R_a , se obtuvo calculando la media aritmética de las medidas realizadas, además de registrar la altura máxima de pico (R_p) y la profundidad máxima del valle (R_v).



Figura 26. Perfilómetro confocal/interferométrico Sensofar modelo PL μ 2300 empleado para las medidas de rugosidad.

5.2.1.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía (EDS).

La preparación metalográfica de los cortes transversales de las muestras se realizó mediante una micro-cortadora de disco de diamante, embutición en caliente en baquelita y posterior desbastado con papel de carburo de silicio con granulometrías entre 80 y 1200 μm , puliendo finalmente con pasta de diamante de 3 y 1 μm respectivamente, hasta obtener un acabado especular.

Las muestras de Ni-EC implantadas con Cr^+/N^+ sometidas a ensayos de desgaste y de tribocorrosión fueron evaluadas en superficie mediante microscopia electrónica de barrido FEG-SEM tras un proceso de limpieza con etanol en un baño de ultrasonidos.

Una vez realizada la preparación metalográfica, las muestras se analizaron mediante microscopia electrónica de barrido empleando un microscopio de emisión de campo (FEG-SEM) JEOL 6500F equipado con cátodo caliente de ZrO_2/W Schottky, el cual presenta un sistema de análisis de dispersión de energía (EDS) que permite analizar los elementos presentes en la zona a estudiar.

El tratamiento digital de las imágenes obtenidas se realizó con el programa de análisis del propio microscopio electrónico de barrido, INCA.

5.2.1.3. Espectroscopia de lámpara de descarga luminiscente (GDL).

Los perfiles de composición y la profundidad de la zona implantada se realizaron en el Departamento de Ingeniería Avanzada de Superficies de la Asociación de Industria Navarra (AIN) empleando un equipo JY 10000 RF Spectrometer.

5.2.1.4. Difracción de rayos X (DRX).

La caracterización de las fases presentes en las muestras implantadas, se ha determinado mediante difracción de rayos X (DRX). Se utilizó un difractómetro Bruker modelo D8 Discover, figura 27, cuyo tubo de rayos X está equipado con un espejo óptico Goebel que permite un haz paralelo y monocromático de rayos X. La radiación empleada para la obtención de los difractogramas fue la del Co K_α ($\lambda=1.78897\text{\AA}$).

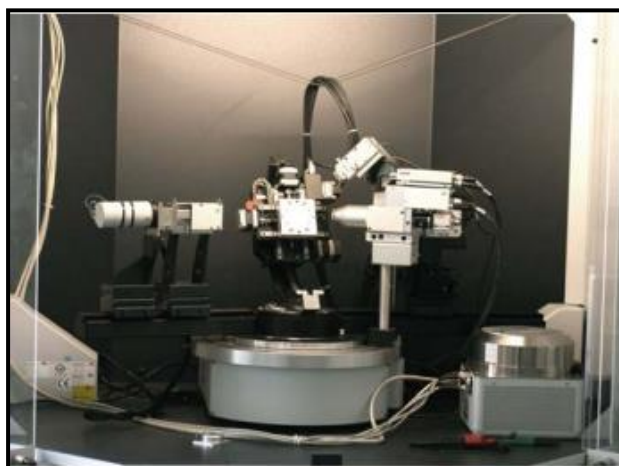


Figura 27. Difractómetro Bruker modelo D8 Discover.

Los difractogramas se obtuvieron empleando geometría de ángulo rasante debido al bajo espesor de las capas implantadas puesto que, en esta configuración, la interacción de los rayos X y la superficie a analizar aumenta, siendo por ello adecuada para caracterizar capas muy delgadas o con escasa orientación cristalina. En esta geometría se desacopla el ángulo de incidencia, α , y el ángulo de detección, 2θ , como se muestra en la figura 28. El ángulo α que forma el haz de rayos X incidente sobre la superficie de la muestra se mantiene fijo y con valores bajos de entre 0.5° - 1.5° , mientras que el detector realiza un barrido de ángulos igual a la geometría de Bragg-Brentano. En estas condiciones, la ley de Bragg se cumple para los planos inclinados en un ángulo φ con respecto a la normal de la superficie de la muestra de manera que $\varphi = \theta - \alpha$ [90–92].

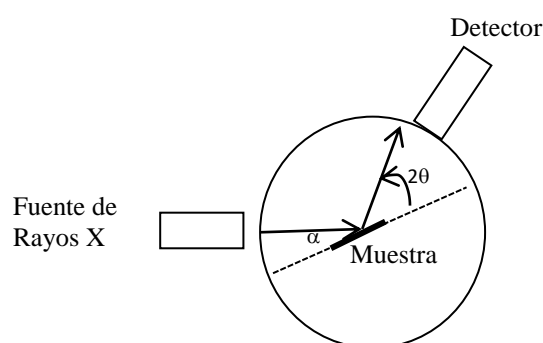


Figura 28. Geometría en ángulo rasante.

Finalmente, la asignación de los picos experimentales a las fases presentes se ha realizado utilizando las fichas establecidas por el Joint Committee on Powder Diffraction Studies (JCPDS).

5.2.1.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Las muestras fueron también analizadas mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS, técnica que permite determinar de forma cualitativa y cuantitativa los elementos presentes en la superficie, excepto H y He [13, 93-95].

El equipo utilizado fue un FISON, figura 29, que consta de una estación de bombeo VG Microtech MT500 y una fuente de rayos X con ánodo de Al (línea $K\alpha$) operando a 115 KeV y 20 mA.

Los espectros se registraron mediante un analizador de energías de los electrones emitidos por la muestra de tipo hemisférico VG-CLAM. Una vez obtenidos los espectros, se corrigieron los efectos de carga tomando como pico de referencia el pico del C 1s cuya energía de enlace teórica (B.E) es 284.8 ± 0.2 eV.

Con el objeto de determinar la variación de la composición con el espesor, las muestras fueron decapadas mediante bombardeo con iones argón durante 10, 11, 16, 31 y 51 minutos, a un voltaje de 5 KeV y con una corriente de emisión de 10 mA, obteniéndose una presión en la cámara de análisis de $3 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Finalmente, todos los espectros se analizaron mediante el programa XPSPEAK41. Dicho análisis se realizó empleando un ajuste lineal de la línea base y un ajuste de los picos con una función de tipo lorentziana-gaussiana.



Figura 29. Equipo empleado en los análisis de XPS.

5.2.1.6. Espectroscopia de retrodispersión Rutherford (RBS).

La espectroscopia de retrodispersión Rutherford (RBS) es una técnica analítica no destructiva que permite determinar la composición de la superficie y un perfil de distribución de los diferentes elementos presentes mediante la incidencia de partículas cargadas (generalmente partículas α , He^{2+} o He^+) en el material a evaluar.

La técnica se basa en la colisión elástica entre un haz de partículas cargadas y los núcleos de los átomos de un blanco, y en la detección de las partículas incidentes retrodispersadas por la muestra a analizar. En función de la energía de las partículas retrodispersadas, el espectro proporciona información relativa a la naturaleza de los átomos del blanco y, a la profundidad a la que se produce la colisión, permitiendo obtener información del espesor de la capa y perfiles de concentración de distintos elementos en volumen [96, 97].

La interpretación de los espectros de energía de las partículas retrodispersadas exige tener en cuenta una serie de factores:

- La colisión de una partícula del haz con el núcleo de los átomos de la muestra es debida a las interacciones de Coulomb entre los dos núcleos cuando están próximos.
- Cuando la dispersión se produce en la superficie de la muestra, la única pérdida de energía de las partículas incidentes se debe a la transferencia de momento con los átomos del blanco. En cambio, cuando la colisión entre dichas partículas y los átomos se produce a una cierta profundidad, las partículas incidentes pierden energía al atravesar el material tanto en el camino de entrada como en el de salida, debido a las interacciones con el núcleo y electrones del átomo. La pérdida de energía de las partículas depende por lo tanto de la composición y de la densidad del material a evaluar. Así, las partículas retrodispersadas a una cierta profundidad presentarán una energía menor que cuando las partículas son retrodispersadas en la superficie.
- El número de partículas retrodispersadas por cada átomo del blanco dentro de un ángulo sólido para un número dado de partículas incidentes es directamente proporcional a la probabilidad o sección eficaz del proceso.

La técnica de RBS es más sensible a los elementos pesados como el cromo, aunque tiene mejor resolución para elementos ligeros como el nitrógeno. Según aumenta la

masa del blanco, menor es la cantidad de energía transferida y la energía de la partícula retrodispersada tiende asintóticamente a la de la partícula incidente [96].

Los análisis RBS se realizaron en el Centro de Micro-Análisis de Madrid (CMAM). El equipo empleado es un acelerador electrostático tipo tándem con una tensión máxima en el terminal de 5 MV, figura 30.

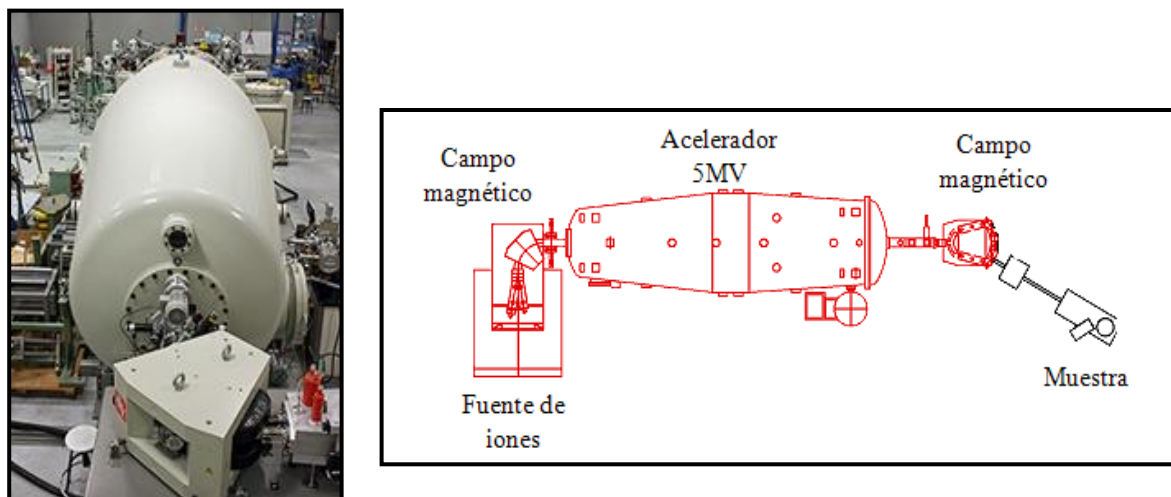


Figura 30. Izqda.) vista general; dcha.) esquema del acelerador de iones del CMAM.

Para el estudio de la composición estequiométrica de las muestras implantadas se emplearon haces de partículas de He^{++} a 8.9 MeV para el nitrógeno y He^+ a 2.6 MeV para el cromo, respectivamente. Estas energías se eligieron debido a que 8.9 MeV se corresponde con la energía de resonancia para la reacción, $^{14}\text{N}(\alpha, \alpha_0)^{14}\text{N}$, y 2.6 MeV es una energía suficiente para distinguir bien el cromo en el espectro, dado que se trata de un elemento pesado. Análogamente, las muestras de referencia fueron bombardeadas con una energía de haz de 3.045 MeV correspondiente a la energía de resonancia del oxígeno, para la reacción $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha_0)^{16}\text{O}$.

En todos los casos, la dosis empleada para obtener los espectros fue de 10 μC . Las partículas retrodispersadas se recogieron simultáneamente con dos detectores de barrera de silicio, uno fijo y otro móvil situado en ángulos de salida de 170° para el detector fijo y de 165° para el detector móvil. La forma del haz es rectangular y las condiciones de operación son las recogidas en la tabla IV.

Tabla IV. Condiciones de operación en los ensayos de RBS.

					Calibración típica **	
	Posición θ	Área (mm ²)	Distancia (mm)	$\Delta\Omega$ (msr)	KeV/Canal	Offset (keV)
Detector Fijo	170.4°	100	145 ± 0.5	4.40	2.62	100
Detector Móvil	165°	50	86.3 ± 0.5	7.09	2.65	50
Detector Móvil + rendija	-	*	82.8 ± 0.5	2.4	-	-

*Depende de la rendija o filtro empleado.

** La calibración puede variar en función de la ganancia empleada.

Las simulaciones de los espectros recogidos se analizaron mediante el programa SIMNRA 6.0 desarrollado por Matej Mayer del Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Alemania [98]. Para realizar la simulación de los espectros se han simulado las partículas recogidas en el detector cuya posición (ángulo) es tal que la relación σ/σ_R (sección eficaz/sección eficaz Rutherford) es máxima. Para ello, en primer lugar, se definieron las condiciones de ensayo que incluyen las partículas incidentes, la energía de estas partículas (energía del haz), la geometría de scattering y la energía de calibración del experimento. A continuación, se definió el material objeto de estudio o blanco. En todos los casos ha sido necesario considerar que la superficie estaba formada por diferentes capas de espesor y/o composición diferente, compuestas por: Cr, Ni y O en el Ni-EC implantado con Cr⁺; N, Ni y O para el Ni-EC implantado con N⁺; y Cr, N, Ni y O para las muestras co-implantadas con los dos iones. Una vez realizadas las simulaciones se obtuvieron los valores de concentración para cada uno de los elementos presentes.

En las muestras implantadas con un único ión -Cr⁺ o N⁺- se ha estimado una composición molecular media normalizada, partiendo de los átomos/cm² obtenidos en cada una de las capas necesarias para ajustar los espectros experimentales de RBS, ya que es posible determinar la estequiometría de los óxidos de cromo y de los nitruros de níquel en función de los elementos presentes, y sus concentraciones, en cada una de ellas. Se ha supuesto que para las muestras implantadas con cromo todo el cromo está en forma de óxido, mientras que para la implantación con nitrógeno se considera que todo el nitrógeno está formando nitruros. En el capítulo seis de la presente tesis se describe en detalle el procedimiento seguido en cada caso, en función del ión implantado en el Ni-EC.

Una vez conocida la composición molecular media normalizada, se calculó el porcentaje de óxidos de cromo y níquel presentes en el caso del Ni-EC implantado con Cr^+ y la cantidad de óxidos y nitruros de níquel presentes en las muestras de Ni-EC implantado con N^+ . Este cálculo consiste en dividir la cantidad de óxidos de cromo entre el total de óxidos y la cantidad de nitruros de níquel entre el total de nitruros, respectivamente. Una vez conocido el porcentaje de cada uno de los compuestos (% (1), % (2)) y mediante la estimación previa de la densidad y el peso molecular, es posible calcular el espesor total de la capa modificada empleando para ello los valores correspondientes de la densidad y el peso molecular medio de la capa.

La densidad molecular media (ρ_{Mm}) se estima a partir de la siguiente ecuación:

$$\rho_{Mm} (g / cm^3) = \frac{\rho_1 \cdot \rho_2}{(\% (1) \cdot \rho_2) + (\% (2) \cdot \rho_1)} \times 100 \quad [\text{Ecuación 3}]$$

siendo ρ_1 y ρ_2 las densidades de los compuestos 1 y 2 formados, óxido de cromo y nitruro de níquel, respectivamente. Así mismo, % (1) % (2) se corresponden con los porcentajes del compuesto 1 y 2 presentes en la capa.

Se ha considerado que los valores de la densidad del óxido de cromo (Cr_2O_3) y del nitruro de níquel (Ni_xN) son de 5.21 g/cm^3 y 7.66 g/cm^3 respectivamente; y un valor de densidad de 6.67 g/cm^3 para óxido de níquel, NiO .

El peso molecular medio de la capa se determina a partir de la ecuación:

$$P_{Mm} (g / mol) = \frac{P_{M1} \cdot P_{M2}}{(\% (1) \cdot P_{M2}) + (\% (2) \cdot P_{M1})} \times 100 \quad [\text{Ecuación 4}]$$

donde P_{M1} y P_{M2} son los pesos moleculares de los compuestos formados en función de las condiciones de implantación: NiO , Cr_2O_3 y Ni_xN ; y % (1) y % (2) es el porcentaje del compuesto 1 y 2 presente en la capa.

Finalmente, el espesor de la capa se determina a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Espesor}(nm) = \frac{\sum (\text{espesor_RBS}(at / cm^2) \cdot P_{Mm}(g / mol))}{N_A (at / mol) \cdot \rho_{Mm}(g / cm^3)} \cdot 10^7 \quad [\text{Ecuación 5}]$$

Siendo N_A $6.023 \cdot 10^{23} \text{ at/mol}$, el espesor_RBS es el espesor que se obtiene en la simulación en SIMRA en at/cm^2 , $P_{Mm} (g/mol)$ es el peso molecular medio y $\rho_{Mm} (g/cm^3)$ la densidad atómica media, obtenidas de la ecuación 4 y 3, respectivamente.

Sin embargo, para el Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ no es posible realizar el cálculo de la estequiometría de los nitruros y/o óxidos de Cr^+/N^+ dado que en estos casos no existe ningún elemento en su composición que esté formando un único compuesto ya que el cromo y el nitrógeno forman parte tanto de los óxidos como de los nitruros. Es por ello que para estas condiciones de implantación se han obtenido las composiciones de cada una de las capas necesarias para realizar un buen ajuste de los datos experimentales y se han representado gráficamente las concentraciones de cromo y nitrógeno en función de la profundidad obtenida en at/cm^2 .

5.2.2. Caracterización electroquímica.

5.2.2.1. Electrolito empleado.

Los ensayos electroquímicos se realizaron en una solución de NaCl de concentración 0.03M, con adiciones de un ácido o una base para modificar su pH y así poder simular los diferentes rangos de pH de las tintas empleadas en los procesos de impresión (pH: 4.5-5.5), micro-grabado (pH: 8-12) y micro-estampación (pH: 12). Las soluciones empleadas en el estudio electroquímico son:

- pH neutro: NaCl 0.03 M.
- pH ácido: NaCl 0.03 M acidificado con HCl hasta alcanzar un pH de 5.
- pH alcalino: NaCl 0.03 M alcalinizado con NaOH hasta alcanzar un pH de 12.

5.2.2.2. Metodología experimental.

Los ensayos electroquímicos se realizaron empleando un potenciostato Gamry reference 600 acoplado a un ordenador que permite la aplicación de una perturbación controlada al sistema objeto de estudio y la recogida de su respuesta de forma automatizada. Los ensayos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos constituida por: un electrodo de trabajo, que es la muestra objeto de estudio; un electrodo de referencia de calomelano y/o de Ag/AgCl (KCl saturado); y un contraelectrodo formado por un hilo de platino enrollado en espiral para lograr, en un pequeño volumen, una superficie suficientemente grande como para tener una correcta distribución de la corriente. Todos los potenciales descritos en este trabajo de investigación están referidos a la escala SCE (electrodo de calomelanos saturado).

El electrodo de trabajo se enmascaró con una cinta especial anti-resquicio y una laca dejando un área conocida expuesta al medio agresivo que fue determinada, para cada

ensayo, mediante una lupa Moticam 2000 con un software de análisis de imagen. En todos los casos el área ensayada fue de 0.20 mm^2 aproximadamente.

Antes de la realización de los ensayos, las muestras se sometían a un proceso de limpieza con etanol en un baño de ultrasonidos durante 5 minutos y posterior secado en aire frío.

En la figura 31 se muestra el montaje experimental empleado para la realización de los ensayos electroquímicos. En todos los casos, las medidas se realizaron a temperatura ambiente y por triplicado.

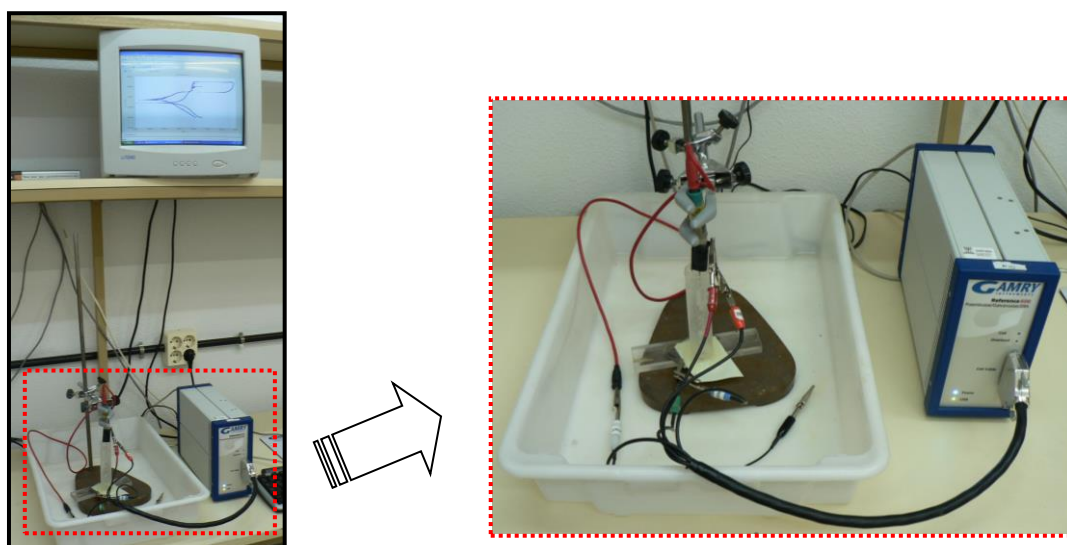


Figura 31. Equipo y montaje experimental empleado en los ensayos electroquímicos.

5.2.2.3. Técnicas electroquímicas empleadas.

Curvas potenciodinámicas.

Este tipo de ensayo potenciodinámico es uno de los más empleados para el estudio de los procesos de corrosión debido a que permite determinar la cinética de los procesos corrosivos.

La técnica de polarización lineal se basa en la medida de la relación existente entre el potencial y la respuesta en corriente, en el estado estacionario, cuando se polariza al material de forma continua [99, 100]. El metal se polariza desde potenciales catódicos hasta potenciales anódicos obteniendo para cada valor de potencial aplicado (E) una respuesta en corriente (i). La representación del E - i constituye la curva de polarización. Dependiendo de la forma de la curva es posible establecer el mecanismo controlante del proceso corrosivo, y extraer la información más relevante en cada caso. En un proceso

bajo control por activación, la cinética del proceso corrosivo se determina trazando las pendientes de Tafel de la rama anódica y catódica, en los tramos lineales, localizados en las proximidades del potencial de corrosión, E_{corr} , figura 32 [61]. Se determina así la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , la cual a través de la ley de Faraday permite determinar la velocidad de corrosión.

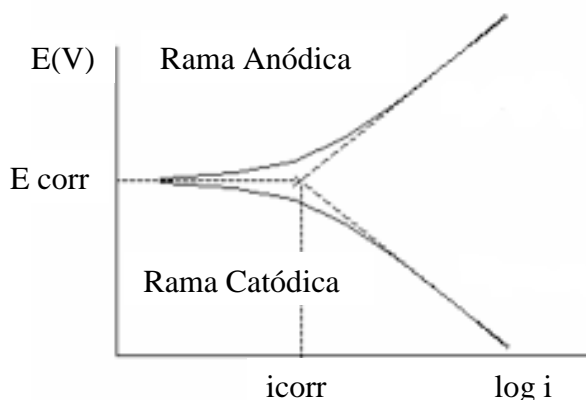


Figura 32. Cálculo de E_{corr} e i_{corr} mediante las pendientes de Tafel.

Para determinar la cinética de corrosión, tanto en el material de referencia, Ni-EC, como en los materiales implantados iónicamente se realizaron curvas potenciodinámicas en las condiciones descritas a continuación.

El barrido de potencial se iniciaba tras un periodo de estabilización del potencial a circuito abierto (E_{oc}) durante 900 segundos, tiempo suficiente para establecer el equilibrio en la intercara metal/electrolito. A continuación, se aplica un escalón de potencial en sentido catódico de -0.3 V con respecto al potencial a circuito abierto y seguidamente se inicia el barrido de potencial en sentido anódico a una velocidad de 0.16 mV/s, hasta alcanzar una densidad de corriente límite de 0.20 mA/cm². A partir de dicho valor se inicia el ciclo reverso a la misma velocidad de barrido.

Voltamperometrías.

El término de voltamperometría define o describe a un grupo de técnicas electroquímicas que se emplean para el estudio de procesos electroquímicos. Estas técnicas consisten en la aplicación de varios pulsos de potencial consecutivos, que no permiten restablecer el equilibrio de la interfase electrodo-disolución, y el posterior análisis de la respuesta intensidad/ potencial (I/E) obtenida [100, 101].

En estas técnicas voltamperométricas, se estudian los cambios de corriente, como una función del potencial aplicado a través de la celda electrolítica. Dependiendo de la

forma del pulso de potencial aplicado, estas técnicas se pueden clasificar como: técnicas de doble pulso como la voltamperometría de pulso diferencial (DPV); técnicas de multipulso como la voltamperometría de escalera (CSCV) o la voltamperometría cíclica de onda cuadrada (CSWV) y técnicas de barrido lineal en modo cíclico como la voltamperometría cíclica [102].

La voltamperometría cíclica, más conocida como voltametría cíclica, es la técnica más empleada en el estudio de los procesos redox. Esta técnica consiste en aplicar al electrodo de trabajo una variación lineal del potencial eléctrico, de manera triangular, figura 33.

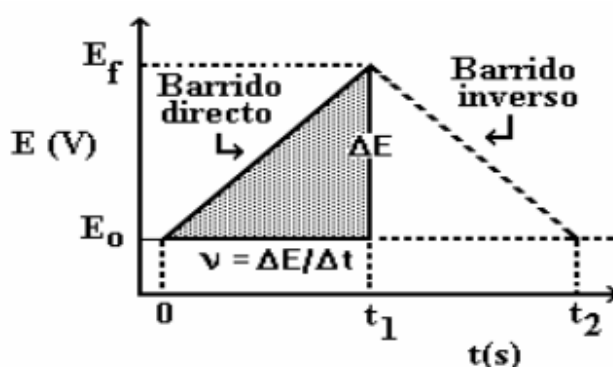


Figura 33. Señal de excitación en voltametría cíclica.

El potencial se varía linealmente desde un valor inicial, E_0 , hasta alcanzar un valor final, E_f , a una velocidad constante registrándose la evolución de la corriente que pasa por el sistema en función del potencial aplicado. El barrido de potenciales aplicado debe ser suficientemente amplio como para recoger los picos de oxidación y reducción del sistema metal-electrolito. Dependiendo del tipo de estudio que se realiza, se determina la dirección del barrido inicial, negativo o positivo, y el número de ciclos.

En general, los voltagramas representan la señal corriente (I) frente potencial (E) mostrando una serie de picos que se identifican con los diferentes procesos de oxidación y reducción que tienen lugar en el sistema metal-disolución. Las diferencias que existen entre los picos obtenidos en el primer barrido y en los posteriores determinan cómo están relacionados los procesos entre sí. Al mismo tiempo, la dependencia de los picos con la velocidad de barrido y la amplitud del pico se relaciona con los procesos de adsorción y/o difusión, que pueden estar acoplados en el sistema estudiado.

En el presente trabajo, las voltametrías cíclicas se realizaron tras un periodo de estabilización de 900 segundos. El barrido de potencial se realizó en sentido anódico a

partir del potencial a circuito abierto (OCP) hasta un valor de potencial de 1.5 V. A continuación, se iniciaba el ciclo reverso, en sentido catódico, hasta un valor de potencial de -1.5 V, valor en el que se invierte el sentido del barrido hasta alcanzar el potencial a circuito abierto. El número de ciclos realizados fue de 4 y la velocidad de barrido empleada fue de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

5.2.3. Caracterización de la dureza y de la resistencia al desgaste.

5.2.3.1. Medidas de dureza.

La evaluación de la dureza superficial de las muestras implantadas se determinó mediante nanoindentación. Esta técnica se basa en la medida de la deformación plástica producida en una superficie tras la aplicación de una carga con un indentador. La dureza se determina a partir de las curvas de carga y descarga, figura 34, que están relacionadas con las propiedades elásticas del material.

El indentador penetra en el material a profundidades muy bajas, del orden de decenas de nanómetros, pudiendo determinar la dureza cuando el indentador penetra hasta una profundidad del orden del 10% del espesor total de una lámina delgada [103].

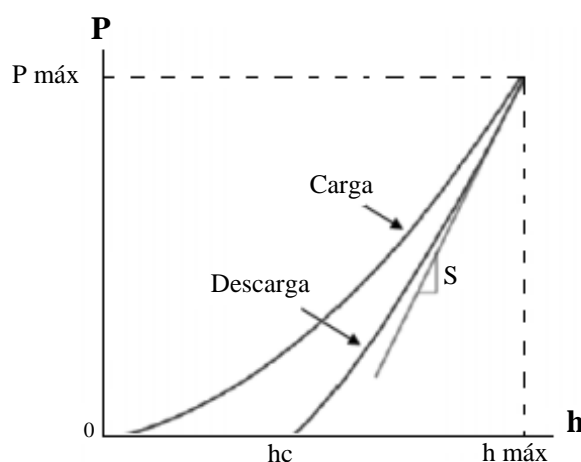


Figura 34. Esquema de un ensayo de indentación mostrando la carga (P), frente al desplazamiento del material (h).

En la presente tesis las medidas de dureza se realizaron con un nanoindentador modelo Nano Indenter XP de MT, figura 35, con una resolución de 50 nN para las cargas aplicadas y desplazamientos verticales de la punta de 0.02 nm. Las medidas fueron realizadas en la Asociación de Industria Navarra (AIN, España).

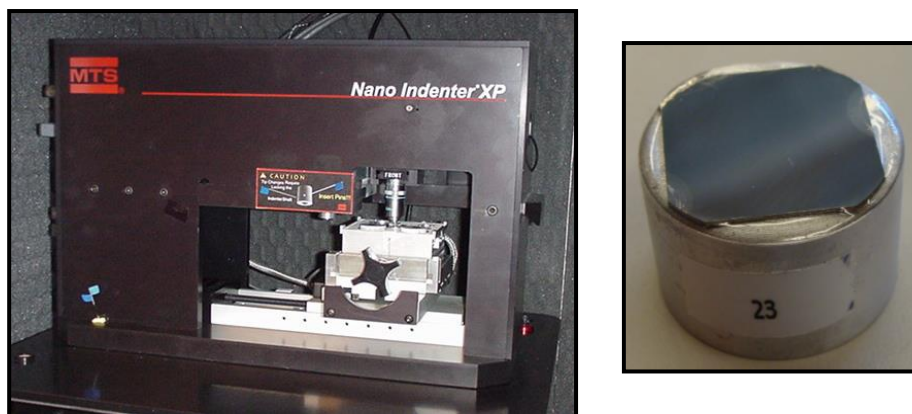


Figura 35. Izqda.) nanoindentador Nano Indenter XP; dcha.) montaje de una probeta sobre el portamuestras.

En todos los casos las medidas se realizaron utilizando un indentador de punta piramidal de diamante de tres caras tipo Berkovich, con un radio de curvatura estimado de 50 nm. La profundidad de penetración máxima fue de 500 nm y la velocidad de deformación de 0.050 s^{-1} para un desplazamiento armónico de 2 nm, una frecuencia de 45 Hz y una velocidad de aproximación de la punta a la superficie de 10 nm/s. El coeficiente de Poisson del indentador empleado es $\nu = 0.25$ y su módulo de Young es $E_i = 1050$.

Las indentaciones fueron realizadas en modo CSM (Continuous Stiffness Measurement). Cada valor de dureza es el resultado de 20 curvas de carga-descarga de 500 nm de penetración máxima.

Los valores de dureza (H) y de módulo de Young reducido (E), fueron estimados a partir de las siguientes ecuaciones, atendiendo al modelo descrito por Oliver y Pharr [104].

Dureza, (H).

$$H(\text{GPa}) = \frac{P_{\max}}{A} = \frac{P_{\max}}{24.5 \cdot h_c^2} \quad [\text{Ecuación 6}]$$

dónde:

- A (nm): área de la huella con la punta Berkovich.
- h_c (nm): profundidad de la indentación.
- P_{\max} (mN): carga máxima aplicada por el indentador.

Módulo de Young, (E).

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad [\text{Ecuación 7}]$$

dónde:

- E_{eff} (GPa): módulo de Young efectivo o reducido.
- E (GPa): módulo de Young del Ni-EC.
- E_i (GPa): módulo de Young del indentador ($E_i = 1050$).
- ν : coeficiente de Poisson del Ni-EC.
- ν_i : coeficiente de Poisson del indentador ($\nu_i = 0,25$).

5.2.3.2. Evaluación de la resistencia al desgaste.

El comportamiento frente al desgaste de las muestras de Ni-EC implantadas se evaluó en condiciones de contacto en seco mediante un micro-tribómetro Must en FALEX (Bélgica), utilizando la configuración de ensayo de deslizamiento bidireccional mostrada en la figura 36.

Este dispositivo es similar al del AFM pero operando a una escala de fuerza normal diferente. El contracuerpo utilizado es una bola de acero tipo 100Cr6 con un diámetro de 3.175 mm (1/8 in.), el cual está montado sobre un brazo basculante o cantilever de 25x50 mm que presenta una rigidez normal (K_n) y tangencial (K_t) de 600 N/m y 1000 N/m, respectivamente. Las desviaciones del cantilever, ya sean en la dirección normal o en la tangencial, se detectan mediante sensores ópticos. Dichas desviaciones varían la intensidad de la luz registrada en los sensores provocando cambios de voltaje, los cuáles se traducen en valores de fuerza mediante un sistema interno de calibración. A partir del registro de las deflexiones en la dirección tangencial se calcula la fuerza de fricción del material.

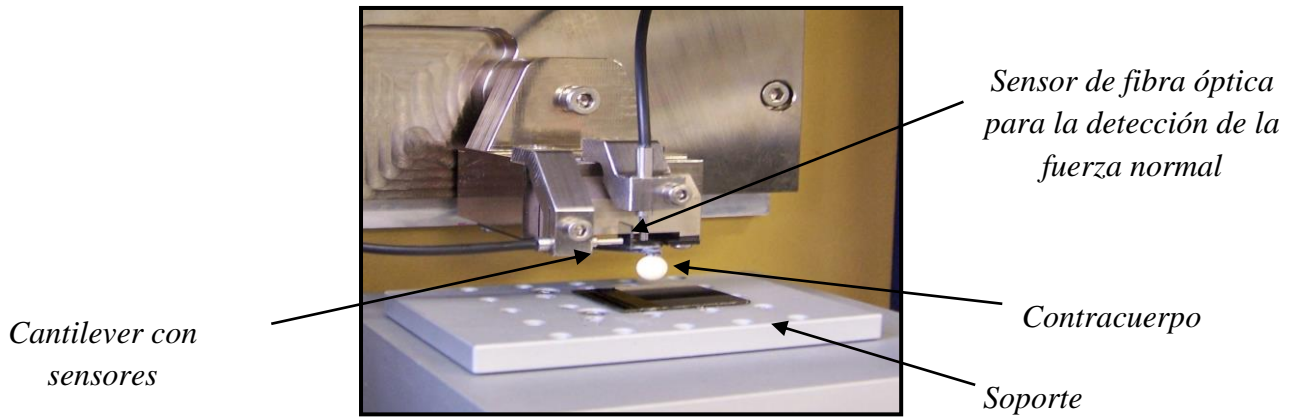


Figura 36. Micro-tribómetro Must de deslizamiento bidireccional.

Los parámetros de ensayo utilizados en el presente trabajo fueron los siguientes: una velocidad lineal de 1 mm/s; una distancia deslizada de 1 mm; cargas aplicadas de 20 mN y 50 mN; 100 y 500 ciclos deslizados, en condiciones de temperatura y humedad controlada a 20 ± 2 °C y 45 ± 3 %, respectivamente. Durante cada ensayo se registró el coeficiente de fricción (COF) en función de los ciclos deslizados.

Posteriormente, las huellas de desgaste se analizaron mediante un perfilómetro óptico Wyko RST 500 obteniendo las imágenes topográficas del surco de desgaste a partir de las cuales se determinó la tasa de desgaste mediante el modelo de la energía disipada [105, 106]. En este modelo la energía disipada, E_d , y el coeficiente de fricción se calculan a partir de las siguientes expresiones:

$$E_d = \int Ft \cdot dx \quad [\text{Ecuación 8}]$$

dónde, Ft es la fuerza tangencial.

$$COF = \frac{E_d}{2 \cdot Fn \cdot d} \quad [\text{Ecuación 9}]$$

siendo, Fn , la fuerza normal aplicada y d la distancia total de deslizamiento.

La tasa de desgaste resultante, se determina a partir de la representación gráfica de la anchura del surco frente a la energía disipada, en donde la pendiente de la recta obtenida corresponde a la tasa de desgaste final.

Finalmente, los surcos de desgaste se analizaron mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía (EDS) empleando un

microscopio de emisión de campo (FEG-SEM) JEOL 6500F con el objeto de determinar el mecanismo desgaste ocurrido.

5.2.4. Caracterización del comportamiento frente a tribocorrosión.

5.2.4.1. Metodología experimental.

Los ensayos de tribocorrosión se realizaron parcialmente en el Centre for Mechanical and Materials Technologies (CT2M) de la Universidad de Minho (Portugal) durante una estancia de 3 meses, y en el Grupo de Corrosión y Protección de Materiales Metálicos (COPROMAT) del Departamento de Ingeniería de Superficies, Corrosión y Durabilidad del CENIM/CSIC.

En ambos casos, los ensayos se realizaron con un tribómetro CETR acoplado a un potencióstato Gamry, figura 37. Este tribómetro consta de un soporte plano, que se desliza bidireccionalmente, en el que se coloca la muestra objeto de estudio y un porta pin que sujeta el contracuerpo de forma fija.

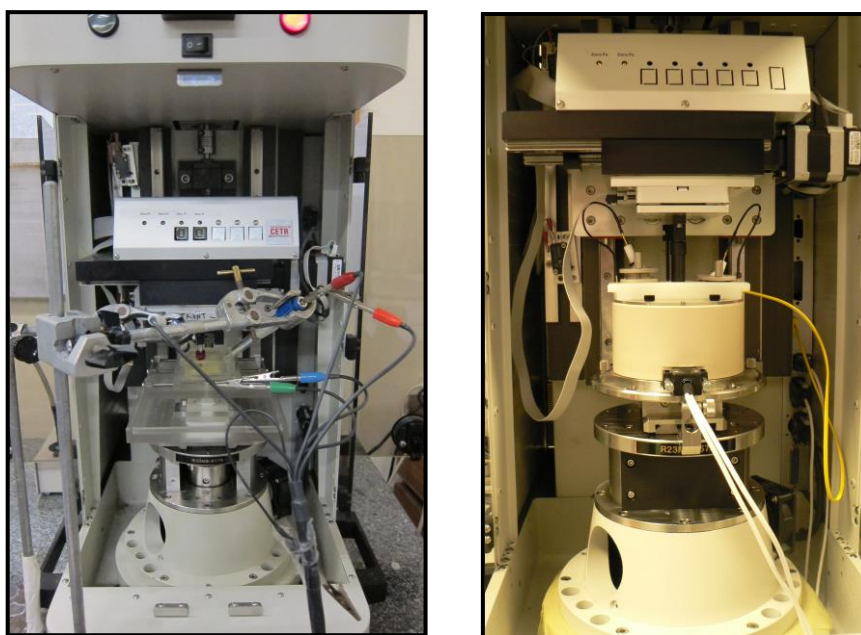


Figura 37. Tribómetro CETR. Montaje experimental empleado en los ensayos de tribocorrosión en: izqda.) CT2M (Portugal); dcha.) CENIM/CSIC (España).

Para los ensayos de tribocorrosión, sobre el soporte plano que permite el desplazamiento bidireccional, se monta una celda electroquímica de tres electrodos. En la figura 38 se muestra el montaje específico de la celda electroquímica en cada uno de los equipos empleados. En ambos casos y, al igual que en los ensayos electroquímicos, las muestras una vez limpias, se enmascaraban con una cinta especial anti-resquicio y

laca dejando expuesta al medio agresivo un área conocida de $6 \times 4 \text{ mm}^2$, aproximadamente.

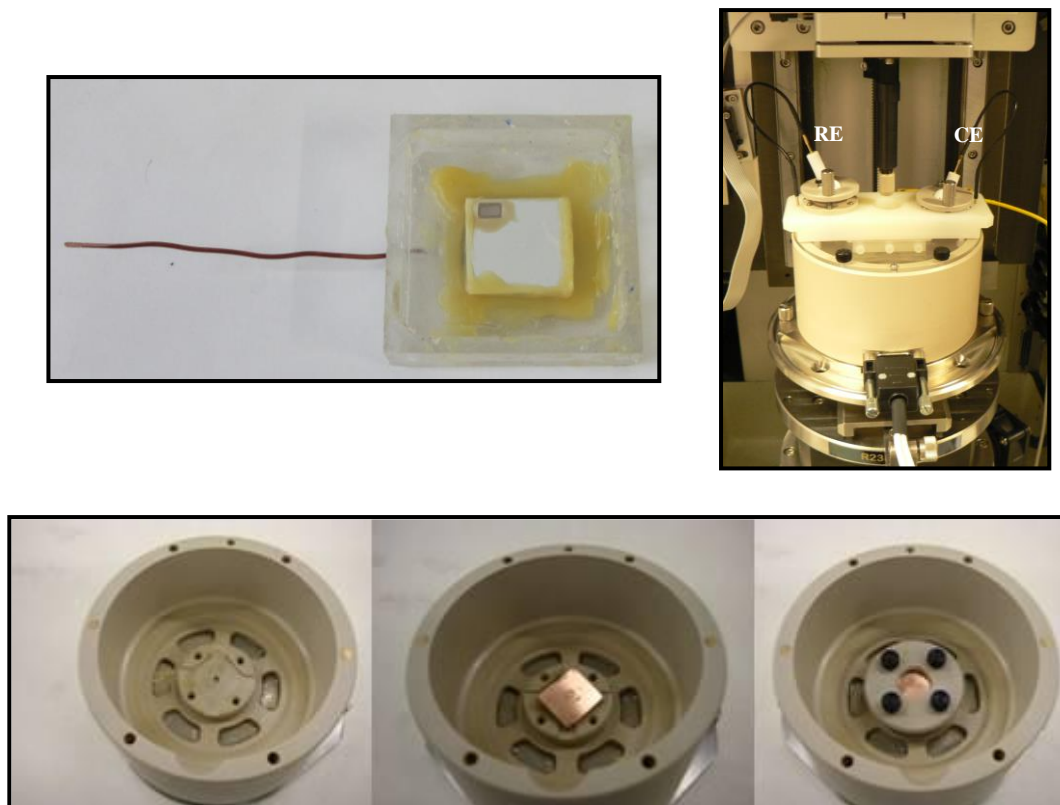


Figura 38. Arriba) celda electroquímica empleada en: izqda.) CT2M (Portugal); dcha.) CENIM/CSIC (España). Abajo) montaje de la muestra en el interior de la celda electroquímica empleada en el CENIM/CSIC (España).

Para los ensayos de tribocorrosión se utilizó como contracuerpo una bola de alúmina (Al_2O_3 , corindón) de 3 mm de diámetro, de elevada dureza, estabilidad química y naturaleza no conductora. Estas dos últimas características son esenciales para no interferir en el proceso de tribocorrosión del Ni-EC. Análogamente, el portabolas está fabricado en teflón para asegurar un buen aislamiento eléctrico del sistema.

En la tabla V se recogen los parámetros utilizados en los ensayos de tribocorrosión. Conviene indicar que en todos los casos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

Tabla V. Parámetros empleados en los ensayos de tribocorrosión.

Carga normal aplicada	50 mN
Frecuencia de contacto	0.17 Hz
Longitud de carrera	2 mm
Número de ciclos deslizados	250 ciclos
Área total expuesta al electrolito	0.24 cm^2
Medio	30 mL de NaCl 0.03M acidificada con HCl a pH 5

Una vez finalizado el ensayo de tribocorrosión, las muestras se extrajeron de la solución de ensayo y se aclararon con agua destilada. A continuación, se determinó el volumen total desgastado a partir de las topografías de los surcos de desgaste obtenidas mediante un perfilómetro confocal Sensofar modelo PLμ 2300. Mediante un software de análisis de imagen se determinó el área desgastada en tres secciones representativas del surco de desgaste, a partir de su anchura y longitud. De esta manera, a partir del valor medio de las tres secciones se determinó el volumen total desgastado, extrapolando dicho volumen medio a la longitud total del surco.

La estimación de la tasa de desgaste (K) se realiza mediante la siguiente ecuación:

$$K\left(\frac{\mu m^3}{N \cdot m}\right) = \frac{V}{F \cdot d} \quad [\text{Ecuación 10}]$$

dónde:

- F , es la fuerza aplicada en Newtons.
- d , es la distancia deslizada en metros.
- V , es el volumen total desgastado.

Finalmente, los surcos de desgaste se analizan mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía (EDS) empleando un microscopio de emisión de campo (FEG-SEM) JEOL 6500F.

Conviene resaltar que los ensayos de tribocorrosión sólo se realizaron en las muestras que mostraron mejoras en su comportamiento frente a la corrosión y/o al desgaste en seco.

5.2.4.2. Técnicas electroquímicas aplicadas durante los ensayos de desgaste en soluciones agresivas.

Durante la realización de los ensayos de desgaste en medios agresivos, se emplearon de forma simultánea las técnicas electroquímicas con el fin de discriminar las diferentes contribuciones al volumen total desgastado.

Medidas de potencial a circuito abierto.

La medida de potencial a circuito abierto (OCP) consiste en monitorizar la diferencia de potencial que se establece entre el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia en el medio de ensayo, obteniendo así la información termodinámica del sistema. Este tipo de

ensayo se caracteriza porque no perturba al sistema objeto de estudio, sino que simplemente recoge las variaciones del potencial del electrodo de trabajo con respecto a un electrodo de referencia cuyo potencial es estable y conocido [107].

Las medidas de OCP se registraron mediante un electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl saturado), conectado a un potenciostato Gamry Reference 600 que registraba la variación de potencial entre ambos en las diferentes etapas del ensayo de desgaste realizado.

Inicialmente, sin aplicar carga y en condiciones estáticas se registraba el potencial a circuito abierto durante un periodo suficientemente largo para alcanzar un valor estable, 900 segundos aproximadamente. A continuación, se iniciaba el deslizamiento con la carga aplicada y el OCP se recogía simultáneamente. Finalmente, una vez finalizado el deslizamiento, la carga se retiraba, y el OCP se continuaba registrando en condiciones estáticas durante 30 minutos.

Ensayos bajo control potenciostático catódico.

Este ensayo consiste en imponer un potencial constante durante el ensayo de desgaste con el objeto de establecer unas condiciones electroquímicas bien definidas. En el presente trabajo se ha aplicado un potencial catódico para el cuál se inhibe la reacción anódica o de disolución del metal, y por tanto la corrosión del Ni-EC que tendría lugar durante el ensayo de desgaste en el medio agresivo.

Para las medidas de control potenciostático catódico se empleó una celda de tres electrodos, similar a la empleada en los ensayos electroquímicos realizados previamente, compuesta por el electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl saturado) y un hilo de platino enrollado en espiral que actúa como contraelectrodo, figura 39.

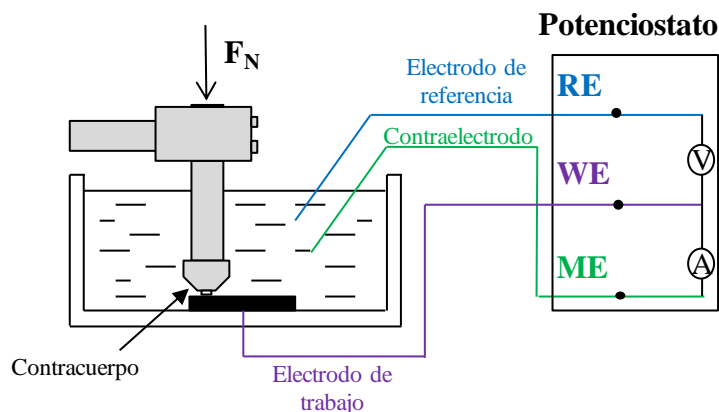


Figura 39. Esquema del montaje del ensayo de tribocorrosión bajo control potencioestático catódico.

Los ensayos de tribocorrosión bajo control potencioestático catódico se realizaron aplicando un potencial catódico de -0.230 V vs SCE . Este potencial se aplicó antes de iniciar el deslizamiento, durante 900 segundos y se mantuvo hasta el final del ensayo.

Bajo estas condiciones, el volumen desgastado es una buena estimación de la pérdida de material debida a factores mecánicos en ausencia de corrosión $-W-$, pero teniendo en cuenta el posible efecto lubricante que puede tener el medio agresivo [108, 109].

Capítulo

6

**RESULTADOS Y
DISCUSIÓN**

6.1. Caracterización microestructural.

En este apartado se recoge la caracterización microestructural de las muestras de Ni-EC implantadas con iones de cromo y/o nitrógeno a diferentes dosis, energías y orden de implantación de los iones, tabla VI.

Tabla VI. Condiciones de la implantación iónica en las muestras estudiadas.

Iones	Muestra	Energía Cr ⁺ (KeV)	Dosis Cr ⁺ (iones/cm ²)	Energía N ⁺ (KeV)	Dosis N ⁺ (iones/cm ²)	Orden iones co-implantados
Ni-EC	Ni-EC					
Cr ⁺	C4	150	1.3·10 ¹⁶	-	-	-
	C1	150	5·10 ¹⁶	-	-	-
	C3	150	8.7·10 ¹⁶	-	-	-
	C5	140	3·10 ¹⁷	-	-	-
N ⁺	N3	-	-	70	1·10 ¹⁶	-
	N2	-	-	70	5·10 ¹⁶	-
	N1	-	-	70	3·10 ¹⁷	-
	N4	-	-	30	3·10 ¹⁷	-
Cr ⁺ /N ⁺	NC3	140	3·10 ¹⁷	70	1·10 ¹⁶	Cr ⁺ →N ⁺
	NC2	140	3·10 ¹⁷	70	5·10 ¹⁶	Cr ⁺ →N ⁺
	NC1	140	3·10 ¹⁷	70	3·10 ¹⁷	Cr ⁺ →N ⁺
	NC5	140	3·10 ¹⁷	50	3·10 ¹⁷	Cr ⁺ →N ⁺
	NC4	140	3·10 ¹⁷	30	3·10 ¹⁷	Cr ⁺ →N ⁺
	NC6	140	3·10 ¹⁷	30	3·10 ¹⁷	N ⁺ →Cr ⁺

6.1.1. Ni-EC de referencia.

Inicialmente se procedió a realizar la completa caracterización del Ni-EC sin implantar para poder disponer de una referencia adecuada que permitiera establecer los cambios promovidos por los tratamientos realizados en las distintas condiciones de implantación utilizadas.

En la figura 40 se muestra una imagen representativa del aspecto superficial y de la topografía del Ni-EC. La superficie presenta un aspecto homogéneo, que se caracteriza por una rugosidad media (Ra) de 12 ± 2.1 nm.

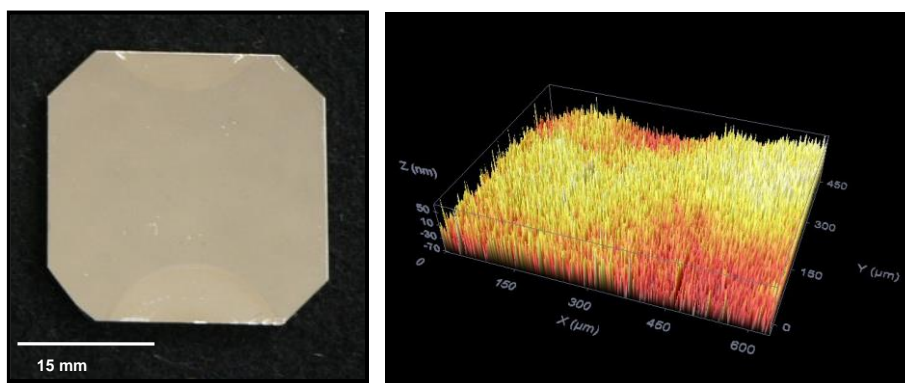


Figura 40. Izqda.) aspecto superficial; dcha.) imagen topográfica del Ni-EC.

El perfil de composición obtenido por GDL corrobora que se trata de níquel con un alto grado de pureza del orden del 99.99 % atómico, figura 41.

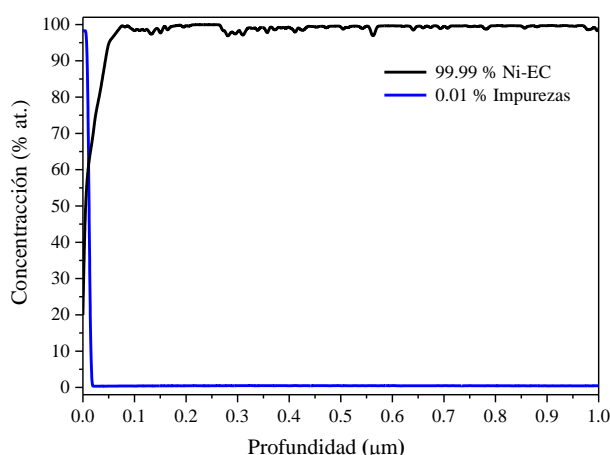


Figura 41. Análisis GDL del Ni-EC.

En la figura 42 se muestra el difractograma de rayos X perteneciente al Ni-EC. En dicha figura se distingue la presencia de tres picos correspondientes al níquel localizados en valores de 2θ igual a 51.67° , 60.36° y 90.84° y que corresponden a las direcciones cristalográficas (111), (200) y (220) respectivamente. Esta distribución espacial coincide con los planos cristalográficos de la estructura cúbica centrada en las caras del níquel -fcc- siendo la orientación preferencial la fase cristalina que presenta la dirección (111) [9, 110].

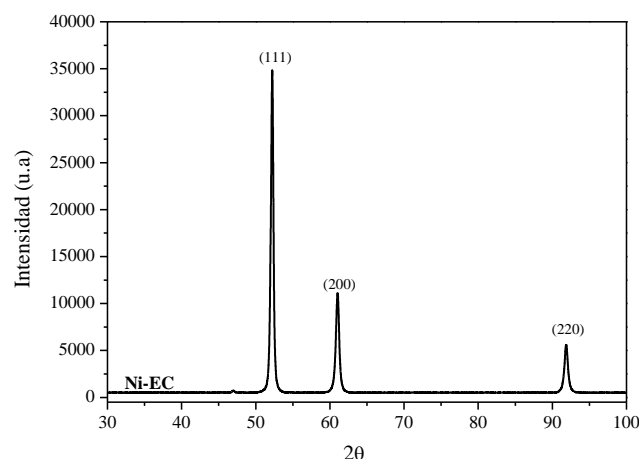


Figura 42. Difractograma de rayos X del Ni-EC sin implantar.

A continuación, se procedió a realizar el estudio del Ni-EC de referencia mediante XPS. Tras la recogida de un primer espectro general, figura 43, se procedió a analizar las ventanas de alta resolución de los principales elementos -Ni y O- tras un decaído iónico con argón de 11 minutos, para eliminar la contaminación superficial del carbono.

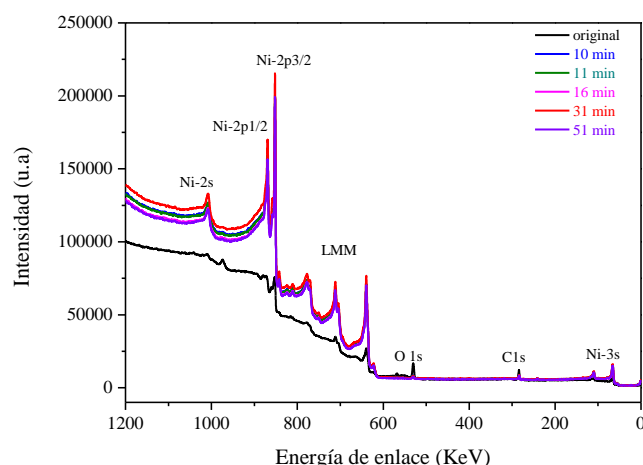


Figura 43. Espectro general del Ni-EC sin tratar para los diferentes tiempos de decaído con Argón.

Las ventanas de alta resolución de cada uno de estos elementos analizados se calibraron empleando el pico del carbono C1s, figura 44, cuya energía de enlace teórica se localiza en valores de 284.8 ± 0.2 eV para compuestos hidrocarbonados [93]. En dicha figura se aprecia la disminución del pico del carbono con el bombardeo iónico, revelando la eliminación de la contaminación superficial. A partir de 11 minutos de bombardeo el pico de carbono no varía en intensidad ni en su posición, indicando que este tiempo de bombardeo con iones argón es suficiente para eliminar la contaminación de carbono de la superficie de la muestra.

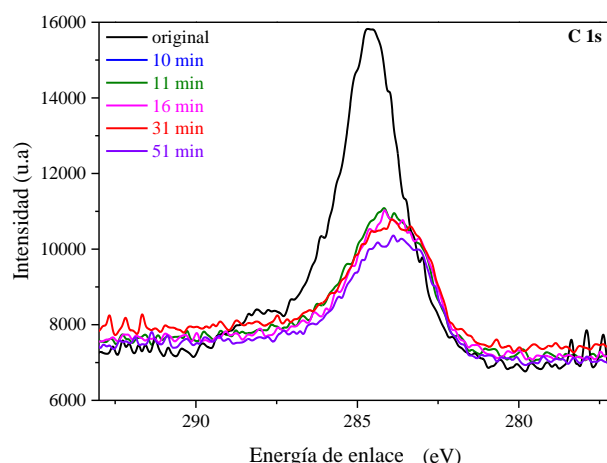


Figura 44. Espectro del C1s para los diferentes tiempos de decapado con Argón.

Las ventanas de alta resolución del Ni 2p y del O 1s del Ni-EC de referencia, tras 11 minutos de decapado con Ar, se muestran en la figura 45.

La ventana de alta resolución del Ni presenta dos máximos principales correspondientes a los orbitales $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ centrados en energías de enlace comprendidas entre 845-869 eV. En función de la energía de enlace en la que se centran estos picos principales se determinaron los diferentes estados de oxidación [111, 112]. La deconvolución del espectro del Ni $2p_{3/2}$, figura 45a, muestra la existencia de varias contribuciones en el pico principal localizadas en energías de enlace de 852.10 eV, 852.81 eV y 856.27 eV correspondientes al Ni metálico, NiO y Ni(OH)₂, respectivamente. También se localiza el pico satélite del NiO centrado a una energía de enlace de 858.67 eV. Estas energías de enlace asignadas para cada uno de los picos, coinciden con las descritas en la bibliografía por P. Girault et al., [46], aunque la anchura de pico, FWHM, correspondiente al segundo pico es superior a 2 lo que sugiere que puede existir una cierta contribución de un hidróxido de níquel, Ni(OH)₂, solapada con la del óxido, NiO₂ [112].

La ventana de alta resolución del O 1s, figura 45b, muestra un pico muy ancho localizado a 531.09 eV. Su ajuste indica que dicho pico se encuentra constituido también por dos contribuciones localizadas a energías de enlace de 529.21 eV y 531.09 eV, respectivamente. El pico de mayor intensidad, que se encuentra localizado en la energía de enlace de 531.09 eV, se relaciona con la formación de hidróxidos (~91%) mientras que el pico de menor intensidad, está relacionado con la formación de óxidos (~9%).

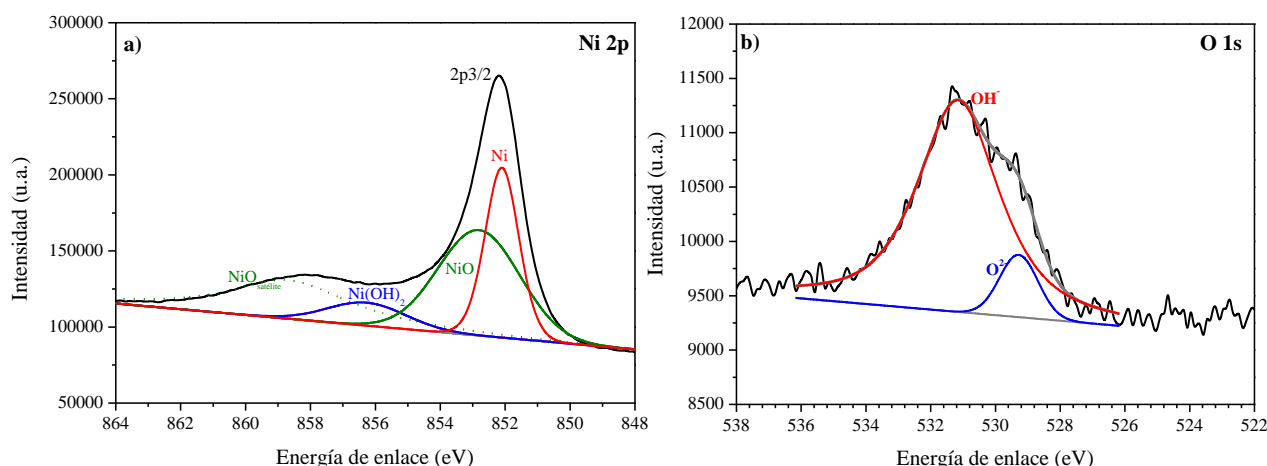


Figura 45. Ventanas de alta resolución tras 11 min de decapado con Ar de los elementos analizados en el Ni-EC de referencia y sus correspondientes ajustes a) Ni 2p y b) O 1s.

Estos resultados son consistentes con la bibliografía que indica que, de forma general, la capa pasiva del Ni está formada por hidróxido y óxido de Ni, cuyo espesor dependerá de las condiciones de pasivación [113-115].

Finalmente, se realizó un primer análisis de la composición superficial del Ni-EC mediante RBS. Para ello se bombardeó la superficie de la muestra sin tratar con partículas $\alpha(^4\text{He}^+)$ con una energía de 3.045 MeV correspondiente a la energía de resonancia del oxígeno (para la reacción $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha_0)^{16}\text{O}$).

Para el análisis y modelización del espectro de RBS se supuso la existencia de una única capa de óxido sobre la superficie ya que esta técnica no permite identificar la presencia de hidrógeno en el blanco [96], por lo que no se puede distinguir si la capa de óxido superficial está formada en realidad por una mezcla de óxido e hidróxido de níquel. La concentración en at/cm^2 y en porcentaje en peso (% at.) para cada uno de los elementos, en las diferentes capas se recoge en la tabla VII.

Tabla VII. Composiciones y espesores de la muestra de Ni-EC obtenidas en la simulación del espectro de RBS.

3.045 MeV					
	Espesor ($\text{at}/\text{cm}^2 \cdot 10^{15}$)	$1 \cdot 10^{15}$ at/cm^2 Ni	$1 \cdot 10^{15}$ at/cm^2 O	% at. Ni	% at. O
Capa 1	250.8	130.7	70.1	65.1	34.9

Esta primera hipótesis nos proporcionaba un buen ajuste con el espectro experimental de RBS, figura 46. Esta capa oxidada está compuesta por un $\sim 65\%$ at. Ni y un $\sim 35\%$ at. O, obteniendo un óxido de níquel cuya estequiometría es $\text{NiO}_{0.54}$. Para hacer

una estimación del espesor de la capa se empleó la densidad de este óxido (6.67 g/cm^3) y el peso molecular del mismo (74.71 g/mol), obteniendo así un espesor aproximado de 47 nm.

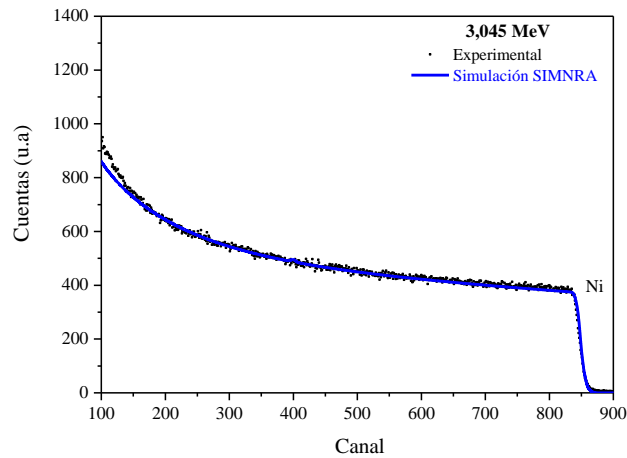


Figura 46. Espectro experimental y simulación en SIMNRA del Ni-EC.

Una vez caracterizado el Ni-EC sin implantar, que será empleado como muestra de referencia, se procedió a realizar un análisis análogo al descrito en este apartado para las distintas muestras implantadas.

6.1.2. Ni-EC implantado con Cr^+ .

La rugosidad de las muestras de Ni-EC implantadas con iones de Cr^+ , no varía respecto del Ni-EC sin implantar independientemente de la dosis y/o energía empleadas, figura 47. En todos los casos el valor de la rugosidad media, R_a , de las muestras implantadas con cromo oscila en un valor comprendido entre los 10-14 nm, con una altura máxima de pico, R_p , de $47 \pm 6 \text{ nm}$ y una profundidad máxima del valle, R_v , de $-47 \pm 7 \text{ nm}$.

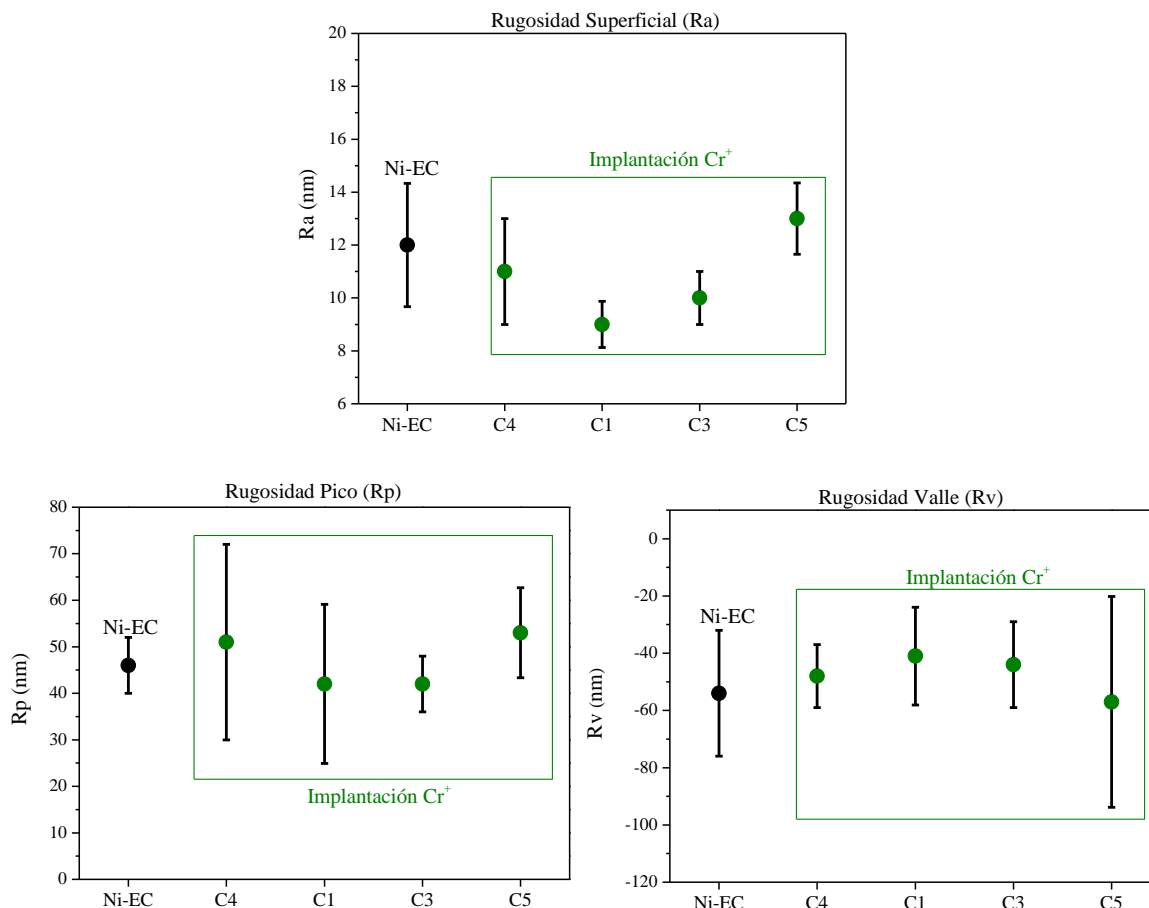


Figura 47. Variación de la rugosidad superficial (R_a), rugosidad pico (R_p) y rugosidad valle (R_v) en las muestras implantadas con Cr^+ : C4: 150 KeV- $1.3 \cdot 10^{16}$ iones/ cm^2 ; C1: 150 KeV- $5 \cdot 10^{16}$ iones/ cm^2 ; C3: 150 KeV- $8.7 \cdot 10^{16}$ iones/ cm^2 ; C5: 140 KeV- $3 \cdot 10^{17}$ iones/ cm^2 .

El análisis GDL del perfil de composición del Ni-EC implantado con cromo se recoge en la figura 48. En esta figura se aprecia que el máximo porcentaje de Cr^+ incorporado en el Ni-EC varía entre el 10 % y el 35 % atómico aproximadamente, dependiendo de la dosis implantada. Y dicho máximo de concentración se localiza a una profundidad que varía entre 60 y 40 nm respectivamente dependiendo de la dosis implantada. La muestra C5, implantada a 140 KeV y dosis de saturación $-3 \cdot 10^{17}$ iones/ cm^2 -promueve una mayor incorporación de cromo en el Ni-EC. Una concentración máxima del 35% at. Cr localizada a una profundidad de ~ 40 nm.

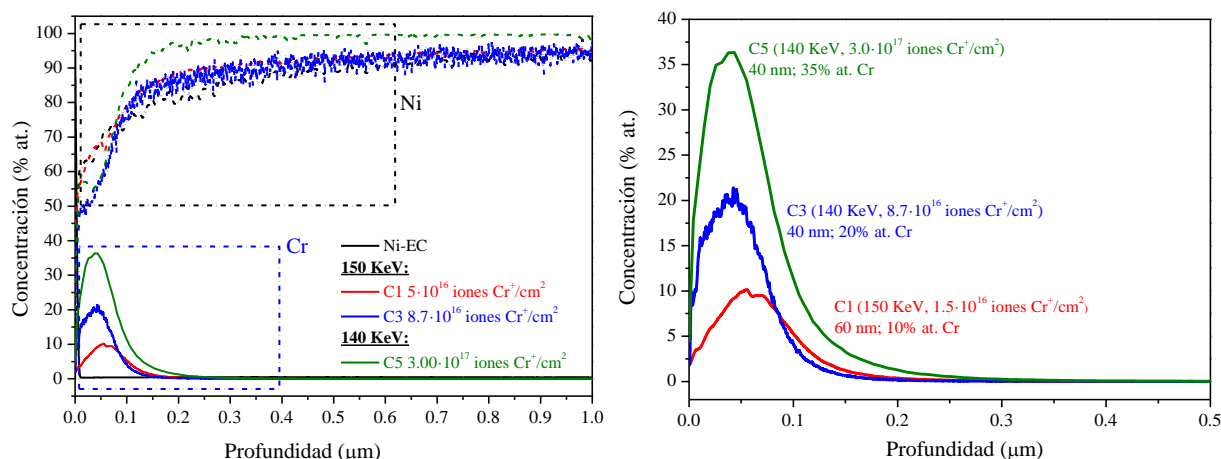


Figura 48. Perfiles de implantación de Cr⁺ en Ni-EC a diferentes energías y dosis de implantación - muestras C1, C3 y C5-.

Una vez establecidos los perfiles de implantación correspondientes a las distintas dosis y energías de implantación de cromo utilizadas, se procedió a identificar los cambios promovidos en la red cristalina en la muestra con mayor contenido de cromo incorporado, C5, y cuya rugosidad media, Ra, es del orden de 13 ± 1.5 nm.

El difractograma de DRX correspondiente a la muestra C5, figura 49, describe los picos correspondientes al níquel en las direcciones (111), (200) y (220) en valores de 2θ igual a 51.67° , 60.36° y 90.84° . No obstante, estos picos presentan un ligero ensanchamiento respecto del Ni-EC sin tratar, como resultado de la distorsión de la red cúbica del Ni causada por la incorporación de átomos de Cr en posiciones intersticiales de la red del níquel, Ni (Cr).

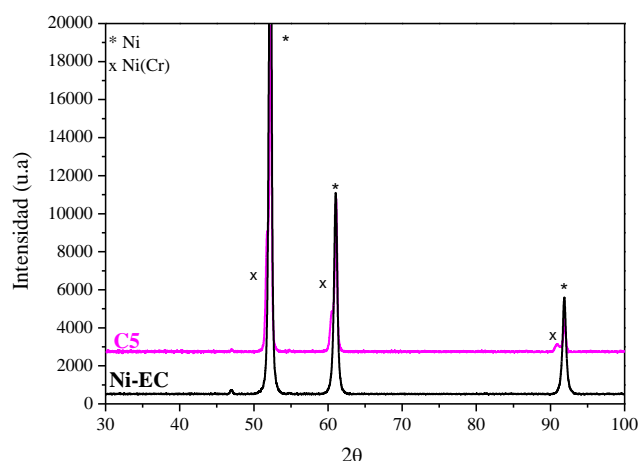


Figura 49. Difractograma de rayos X del Ni-EC implantado con Cr⁺ - muestra C5-.

A continuación, se procedió a caracterizar la naturaleza de las especies presentes en la superficie de la muestra C5 mediante XPS. En la figura 50 se muestran las ventanas de

alta resolución correspondientes al níquel (Ni 2p), cromo (Cr 2p) y oxígeno (O 1s) tras 11 minutos de decapado con Ar.

En la ventana de alta resolución del Ni 2p_{3/2}, figura 50a, se identifican, al igual que para el Ni-EC sin implantar, los picos correspondientes al Ni metálico, NiO y Ni(OH)₂, en las energías de enlace centradas en 852.15 eV, 852.91 eV y 855.65 eV respectivamente, así como el pico satélite del NiO centrado a energía de enlace de 858.27 eV. Ambas especies fueron identificadas por J. L. Groseeau-Poussard et al., y P. Girault et al [15, 46] después de modificar el Ni mediante implantación iónica con cromo. Así mismo, la anchura del segundo pico, localizado a una energía de enlace de 852.91 eV, es de 2.44 lo que sugiere una contribución de la especie oxidada y del hidróxido análogo a la descrita previamente en el Ni-EC de referencia y en la bibliografía [112].

La ventana de alta resolución del cromo, figura 50b, presenta dos picos bien diferenciados que se asocian a los orbitales 2p_{3/2} y 2p_{1/2} y que están localizados en energías de enlace de ~573.80 eV y 582.95 eV respectivamente y, con una separación de 9.8 eV entre ellos. La deconvolución del pico del Cr 2p_{3/2} indica la existencia de tres componentes. La primera, más intensa, localizada a energías de enlace de 574.00 eV se asocia con la presencia de cromo metálico, mientras que los otros dos picos, de menor intensidad, localizados en energías de enlace de 575.63 eV y 577.13 eV, respectivamente se corresponden con la formación de óxido e hidróxido de cromo trivalente, Cr₂O₃ y Cr(OH)₃ [15, 116]. La contribución en este caso de cada una de las especies formadas es ~71% y ~14% de Cr₂O₃ y Cr(OH)₃ respectivamente y ~14% de Cr metálico.

Aunque la bibliografía presenta cierta dispersión en relación a las energías de enlace descritas para el óxido y el hidróxido [117], sí existe un consenso en asociar la energía de enlace del pico localizado en ~575.63 eV a la formación del óxido de cromo, Cr₂O₃ [15, 46, 117-119] mientras que el pico localizado a energías ligeramente más altas ~577.13 eV se asocia a la formación de Cr(OH)₃ [15, 46, 120].

Finalmente, la ventana de alta resolución del O 1s, figura 50c, muestra una deformación en la distribución gaussiana del pico del oxígeno centrado en 530.43 eV. La deconvolución del mismo, da lugar a dos contribuciones situadas en 530.20 eV y 531.86 eV, que se corresponden con la presencia de componentes oxidadas e hidróxidos respectivamente [15], obteniendo un mayor contribución de las especies oxidadas

(~65%) frente a los hidróxidos (~35%), teniendo en cuenta la formación de $\text{NiO/Cr}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni(OH)}_2/\text{Cr(OH)}_3$.

Como resultado de los ajustes de los espectros de XPS se aprecia que la implantación iónica con cromo promueve un aumento de la contribución a los óxidos/hidróxidos de la superficie del níquel por parte de óxidos/hidróxidos de cromo de tipo Cr_2O_3 y Cr(OH)_3 que podrían reforzar la capa pasiva nativa del Ni-EC.

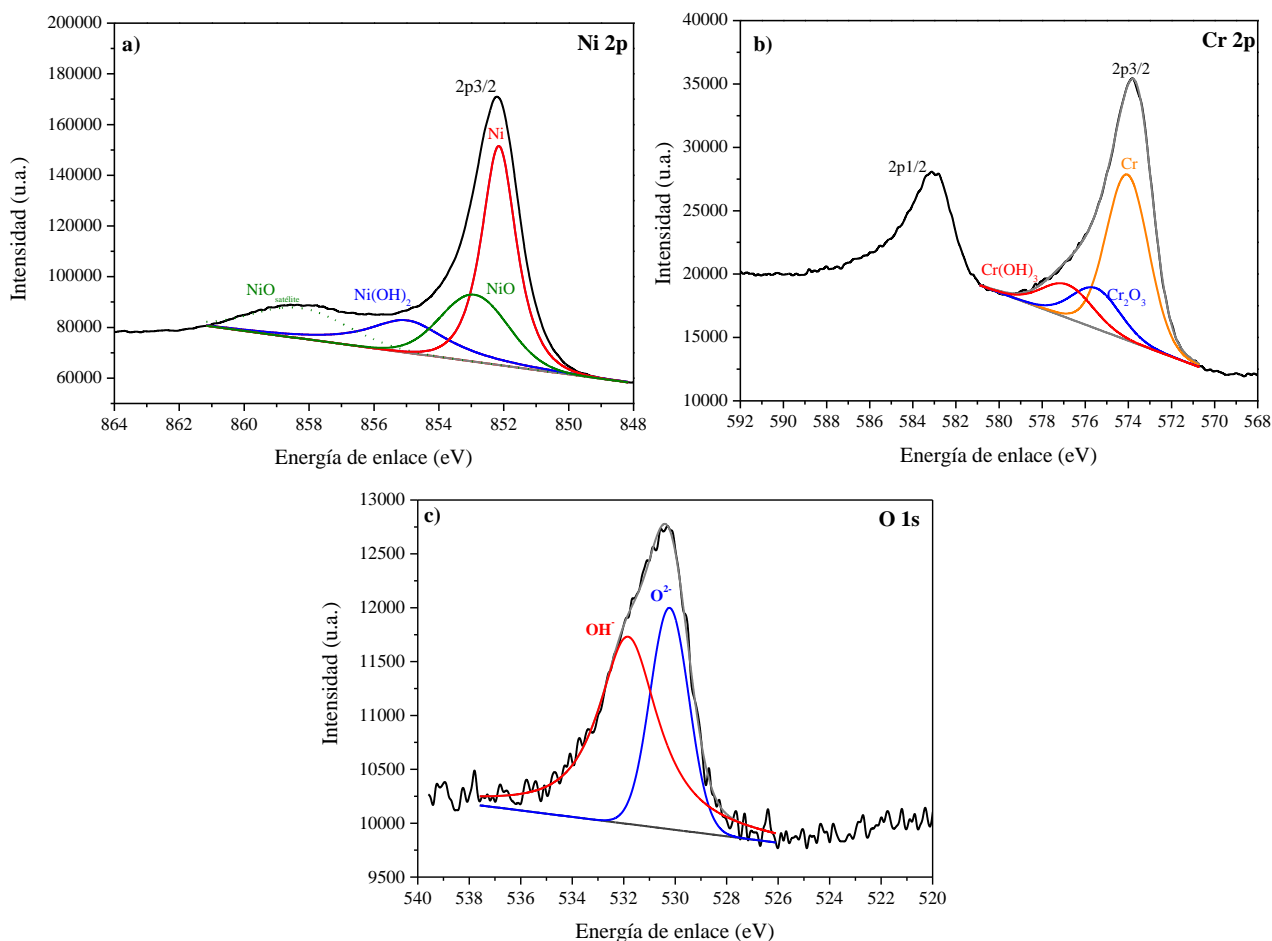


Figura 50. Ventanas de alta resolución tras 11 min de decapado con Ar de los elementos analizados en el Ni-EC implantado con Cr^+ a 140 KeV -muestra C5- y sus correspondientes ajustes a) Ni 2p, b) Cr 2p; c) O 1s.

El análisis mediante RBS realizado en dicha muestra C5, implantada con Cr^+ a dosis de saturación, se realizó empleando partículas α ($^4\text{He}^+$) con una energía de 2.6 MeV. El espectro experimental, figura 51, muestra un hombro en el canal ~1094 que está asociado a la presencia de níquel en superficie y un pico localizado en el canal ~1050 que está relacionado con la presencia de cromo en superficie.

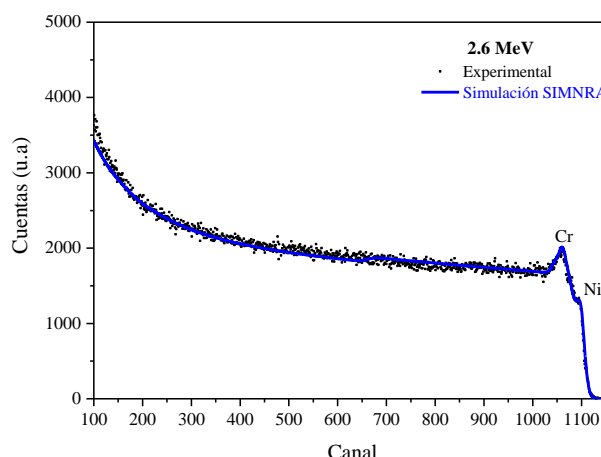


Figura 51. Espectro experimental y simulación en SIMNRA de la muestra de Ni-EC implantado con Cr^+ -muestra C5-.

Para ajustar dicho espectro ha sido necesario considerar que la superficie estaba formada por cinco capas de distinto espesor compuestas por Cr, Ni y O de concentración variable. La concentración en at/cm^2 y en porcentaje en peso (% at.) para cada uno de los elementos, en las diferentes capas, se recogen en la tabla VIII.

Tabla VIII. Composiciones y espesores de la muestra de Ni-EC implantado con Cr^+ , muestra C5, obtenidas en la simulación del espectro de RBS.

	2.6 MeV						
	Espesor ($\text{at}/\text{cm}^2 \cdot 10^{15}$)	$1 \cdot 10^{15}$ at/cm^2 Ni	$1 \cdot 10^{15}$ at/cm^2 Cr	$1 \cdot 10^{15}$ at/cm^2 O	% at. Ni	% at. Cr	% at. O
Capa 1	300.0	165.1	30.0	104.8	55.1	10.0	34.9
Capa 2	185.0	75.5	33.9	75.6	40.8	18.3	40.9
Capa 3	170.2	95.4	18.0	56.8	56.1	10.6	33.3
Capa 4	100.0	53.5	10.9	35.7	53.4	10.9	35.7
Capa 5	100.0	71.3	10.1	18.4	71.6	10.1	18.3

Una vez realizada la simulación del espectro de RBS se calcula, para cada una de las capas, la estequiometría de las fases presentes, la composición molecular media, los porcentajes de óxidos formados y el espesor de cada una de ellas de la siguiente forma.

Suponiendo que todo el cromo presente en la capa está formando un óxido, en virtud de los resultados de XPS, en la primera capa los $30 \cdot 10^{15} \text{ at}/\text{cm}^2$ de Cr estarán formando el Cr_2O_3 y se necesitará por tanto una cantidad de átomos de oxígeno de $45 \cdot 10^{15} \text{ at}/\text{cm}^2$ para la formación de dicho óxido.

$$O_{\text{necesaria para } \text{Cr}_2\text{O}_3} = \frac{3}{2} \text{Cr}(\text{at}/\text{cm}^2) \quad [\text{Ecuación 11}]$$

Para tanto, la cantidad de oxígeno disponible para la formación de NiO es:

$$O_{\text{disponible para NiO}} = O(at/cm^2) - \frac{3}{2}Cr(at/cm^2) \quad [\text{Ecuación 12}]$$

Para dicha capa 1, la cantidad de oxígeno disponible que queda para la formación del óxido de níquel es $59.8 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$. Dado que el contenido de Ni es superior al del oxígeno disponible para formar el óxido de níquel, es necesario determinar la relación de Ni/O para obtener así la estequiometría del óxido -NiO_x- presente en dicha capa:

$$x = \frac{O_{\text{disponible para NiO}}(at/cm^2)}{Ni(at/cm^2)} \quad [\text{Ecuación 13}]$$

Para la capa 1, dicha relación es de 0.36, luego el óxido de Ni presente en la misma es NiO_{0.36}.

A continuación, se determina la composición molecular media de la capa de acuerdo a la siguiente expresión:

$$Ni(at/cm^2) \cdot NiO_x \cdot Cr(at/cm^2) \cdot Cr_2O_3 \quad [\text{Ecuación 14}]$$

Y normalizando a la unidad el óxido de níquel, la composición molecular media quedaría expresada como sigue:

$$1 \text{ NiO}_x \cdot \frac{Cr(at/cm^2)}{Ni(at/cm^2)} Cr_2O_3 \quad [\text{Ecuación 15}]$$

Luego, para la primera la capa la composición molecular media obtenida es:

$$165 \cdot 10^{15} \text{ NiO}_{0.36} \cdot 30 \cdot 10^{15} \text{ Cr}_2O_3 \quad [\text{Ecuación 16}]$$

y normalizando dicha composición:

$$\text{NiO}_{0.36} \cdot 0.18 \text{ Cr}_2O_3$$

Una vez determinada la composición molecular media se calculan los porcentajes de los óxidos en cada capa mediante las siguientes expresiones:

$$Cr_2O_3(\%) = \frac{\text{cantidad } Cr_2O_3}{\text{Cantidad total óxidos}} \cdot 100 \quad [\text{Ecuación 17}]$$

$$NiO_x(\%) = 100 - \%Cr_2O_3 \quad [\text{Ecuación 18}]$$

Estimando así para la capa 1 unos porcentajes de 84.75% y 15.25% para el $\text{NiO}_{0.36}$ y el Cr_2O_3 respectivamente. A continuación, a partir de estos porcentajes se calcula la densidad y el peso molecular medio de la capa empleando las ecuaciones siguientes:

$$\rho_{Mm} (g / cm^3) = \frac{\rho_{NiO} \cdot \rho_{Cr_2O_3}}{(\%Cr_2O_3 \cdot \rho_{NiO}) + (\%NiO_x \cdot \rho_{Cr_2O_3})} \times 100 \quad [\text{Ecuación 19}]$$

$$P_{Mm} (g / mol) = \frac{P_M (NiO) \cdot P_M (Cr_2O_3)}{(\%Cr_2O_3 \cdot P_M (NiO)) + (\%NiO_x \cdot P_M (Cr_2O_3))} \times 100 \quad [\text{Ecuación 20}]$$

Considerando que las densidades del NiO y del Cr_2O_3 son 6.67 g/cm^3 y 5.21 g/cm^3 respectivamente; y los pesos moleculares (P_M) son 74.69 g/mol y 151.9 g/mol para el del NiO y del Cr_2O_3 respectivamente, se obtiene que, para esta primera capa, el valor de la densidad molecular media (ρ_{Mm}) es 5.39 g/cm^3 , y su peso molecular medio (P_{Mm}) es 131.07 g/mol .

Finalmente, a partir de la densidad y el peso molecular medio de cada capa se determina su espesor mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Espesor}(nm) = \frac{\sum (\text{espesor_RBS}(at / cm^2) \cdot P_{Mm} (g / mol))}{N_A (at / mol) \cdot \rho_{Mm} (g / cm^3)} \cdot 10^7 \quad [\text{Ecuación 21}]$$

Obteniéndose un espesor de 121.09 nm para la primera capa.

Procediendo de forma análoga para el resto de las capas obtenidas de la simulación del espectro de RBS se obtiene que la composición de la zona tratada por la implantación iónica es la que se recoge en la Tabla IX, para la muestra implantada con cromo, C5.

Tabla IX. Composiciones moleculares medias y espesores de las capas establecidas en la simulación del espectro de RBS de la muestra de Ni-EC implantado con Cr^+ , muestra C5.

	2.6 MeV			
	Composición molecular media	% NiO_x	% Cr_2O_3	Espesor (nm)
Capa 1	$\text{NiO}_{0.36} \cdot 0.18 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	84.6	15.4	121.1
Capa 2	$\text{NiO}_{0.33} \cdot 0.45 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	69.0	30.9	63.2
Capa 3	$\text{NiO}_{0.31} \cdot 0.19 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	84.1	15.9	68.3
Capa 4	$\text{NiO}_{0.36} \cdot 0.20 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	83.1	16.9	40.1
Capa 5	$\text{NiO}_{0.05} \cdot 0.14 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	87.6	12.4	41.7

Según los resultados obtenidos en la tabla IX la mayor contribución de óxidos de cromo se encuentra en la superficie, a lo largo de las dos primeras capas, concordando así con

el perfil de composición descrito por el análisis de GDL. La concentración de óxidos de cromo aumenta de la capa 1 a la capa 2 para luego disminuir con la profundidad. Por el contrario, la formación de óxidos de níquel decrece de la capa 1 a la capa 2 y posteriormente aumenta con la profundidad. El espesor total de la capa de Ni-EC implantada con Cr^+ estimada mediante RBS es de ~ 330 nm.

Así mismo, todas las capas dan lugar a la formación de un NiO_x con estequiometría $x \sim 0.3$ excepto en la última capa donde se obtiene una composición de NiO_x con $x = 0.05$, sugiriendo que a dicha profundidad (~ 330 nm) se ha alcanzado el sustrato de Ni. Este hecho coincide con los resultados de XPS realizados previamente (figura 50) donde se observa la contribución de esta especie metálica.

No obstante, atendiendo a los porcentajes atómicos de cada uno de los elementos obtenidos en la simulación (Tabla VIII) y a los espesores de cada una de las capas (Tabla IX) se obtienen profundidades mayores a las obtenidas previamente en los perfiles de GDL (figura 48) lo que es debido en parte a que mientras el GDL determina la concentración de cada elemento, en el análisis RBS se realizan una serie de hipótesis de composición, que influyen en el espesor estimado. Por otra parte, el RBS considera que la composición de la capa es homogénea en todo su espesor, cuando en realidad es posible que en ese espesor exista también un gradiente de composición.

Finalmente, en RBS se obtiene una concentración de cromo de $\sim 20\%$ at., localizada a una profundidad aproximadamente de ~ 180 nm, disminuyendo para profundidades de ~ 250 nm a valores de $\sim 10\%$ at. Cr.

6.1.3. Ni-EC implantado con N^+ .

Al igual que sucedía en las muestras implantadas con Cr^+ , la implantación de N^+ no promueve cambios en la rugosidad de la superficie implantada, figura 52. La rugosidad media (R_a) es de 13 ± 1.5 nm, la rugosidad pico (R_p) es de 58 ± 8 nm y la rugosidad valle (R_v) tiene un valor de -60 ± 5 nm confirmando que el proceso de implantación iónica no modifica sustancialmente el acabado superficial respecto del material sin implantar.

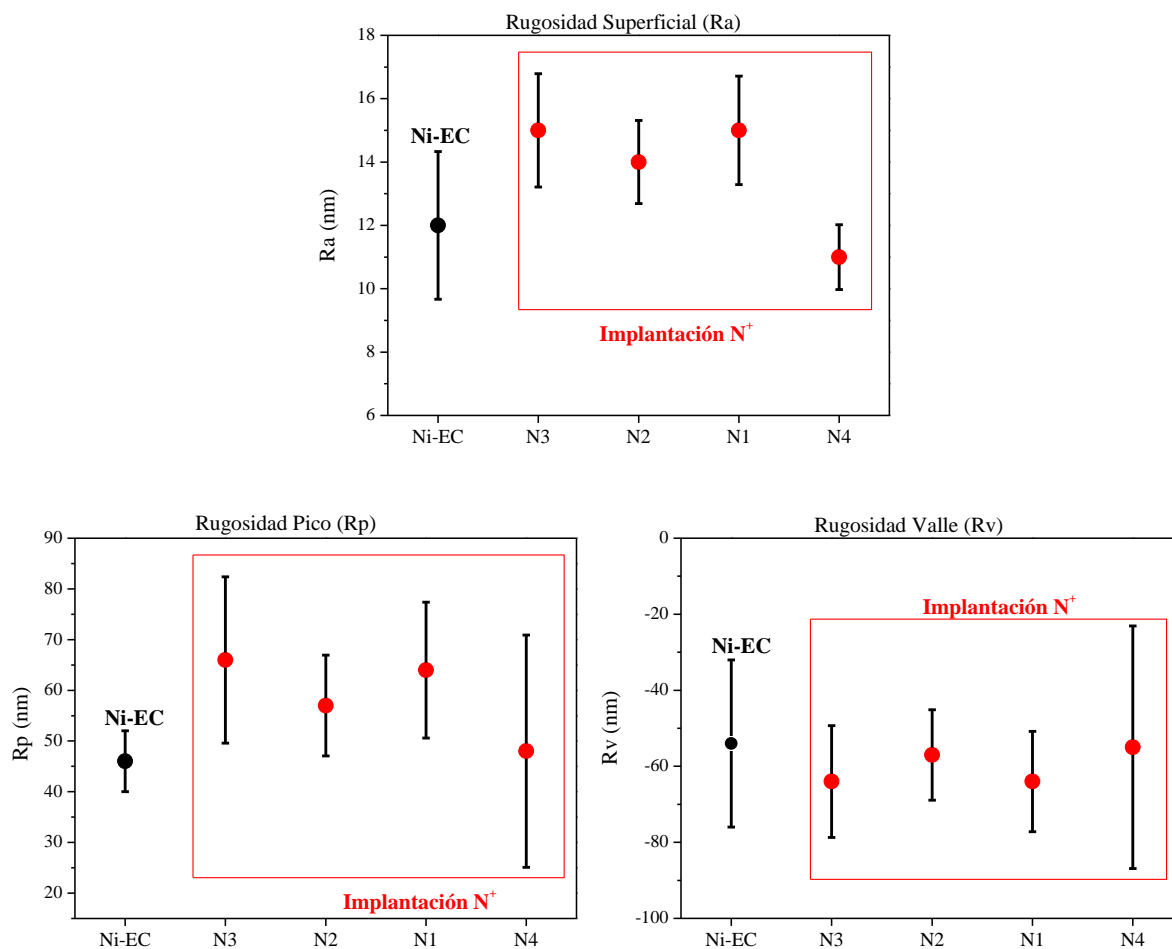


Figura 52. Variación de la rugosidad media (R_a), rugosidad pico (R_p) y rugosidad valle (R_v) en las muestras implantadas con N^+ : N3: 70 KeV- $1 \cdot 10^{16}$ iones/cm²; N2: 70 KeV- $5 \cdot 10^{16}$ iones/cm²; N1: 70 KeV- $3 \cdot 10^{17}$ iones/cm²; N4: 30 KeV- $1 \cdot 10^{17}$ iones/cm².

El perfil de composición, obtenido mediante GDL, de las muestras implantadas con N^+ a 70 KeV y diferentes dosis, figura 53, revela que para la menor dosis de implantación $-1 \cdot 10^{16}$ iones/cm²- apenas se incorpora nitrógeno en la matriz del níquel. Por el contrario, para las otras dosis de N^+ evaluadas, a medida que la dosis de N^+ aumenta, el perfil describe un máximo de concentración de nitrógeno de 5 % y 29 % at, localizados a una profundidad de 75-78 nm, aproximadamente. Al contrario, de lo que sucedía para la implantación de Cr^+ , la implantación con nitrógeno produce un perfil de concentración más ancho, cuyo contenido se hace nulo a partir de los ~220 nm de profundidad.

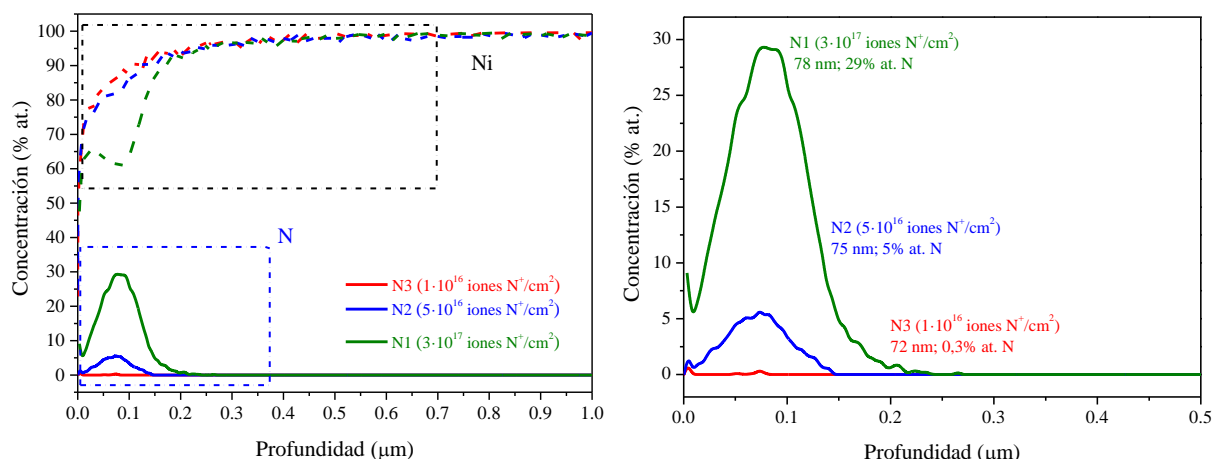


Figura 53. Perfiles de implantación de N^+ en Ni-EC a 70 KeV y diferentes dosis de implantación -muestras N1, N2 y N3-.

Por el contrario, para una dosis específica de N^+ de $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 la disminución de la energía de implantación a 30 KeV (muestra N4), frente a 70 KeV (muestra N1), revela que la incorporación de nitrógeno en la matriz de níquel es menor y más superficial. La concentración de nitrógeno pasa de un 29 % at. localizado a 78 nm de profundidad para la muestra N1, a un 7 % at. localizado a 38 nm de profundidad para la muestra N4, figura 54.

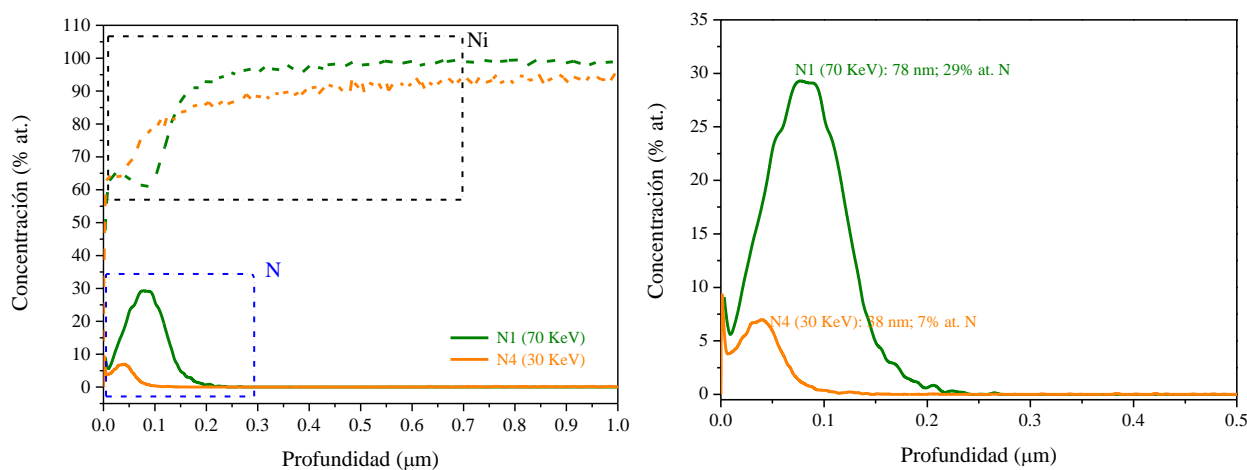


Figura 54. Perfiles de implantación de N^+ en Ni-EC para dosis de $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 a diferentes energías de implantación (70 KeV y 30 KeV) - muestras N1 y N4-.

Los difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras implantadas con nitrógeno a diferentes dosis y energías, figura 55, revelan que la implantación de este ion promueve cambios más significativos cuando la dosis de implantación es mayor. Concretamente, para la dosis de $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 se aprecia la formación de especies nitruradas. Los difractogramas de rayos X muestran la aparición de nuevos picos

localizados a 45.79° , 69.7° y 95.15° asociados a la formación de Ni_3N con una orientación en los planos (110), (112) y (113) respectivamente. Junto a ellos, aparecen también otros picos localizados a 59.3° y a 90.93° que se corresponden con los planos (200) y (300) del Ni_4N respectivamente. Estos resultados indican que la estructura del níquel no varía para dosis de implantación de N^+ inferiores a $7 \cdot 10^{16}$ iones N^+/cm^2 , y solamente para una dosis del orden de $1 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 se promueve la transición del Ni fcc a Ni_3N hexagonal y a Ni_4N de estructura cúbica [121-124]. Estos resultados son consistentes con los trabajos realizados por Terao et al., [125] que estudiaron la influencia de la nitruración del Ni en su estructura cristalina, determinando que la incorporación de nitrógeno a la red cristalina promueve un cambio de Ni (fcc) \rightarrow Ni_4N (fcc) \rightarrow Ni_3N (hexagonal) con el contenido de nitrógeno incorporado.

Por el contrario, las dosis bajas y medias, empleadas en este trabajo, $1 \cdot 10^{16}$ iones N^+/cm^2 y $5 \cdot 10^{16}$ iones N^+/cm^2 , sólo promueven un ligero ensanchamiento de los picos característicos del Ni, que sugieren una deformación de la red del Ni por la incorporación de N en posiciones intersticiales.

No obstante, en algunos casos el difractograma puede ser aún más complejo ya que junto a la presencia de los picos característicos de los nitruros Ni_3N y Ni_4N también es posible distinguir otros picos descritos en valores de 2θ igual a 49.1° , 50.61° y 84.5° de mayor anchura que se asocian al solapamiento de ambas fases, Ni_3N y Ni_4N [122]. En la bibliografía, incluso se ha descrito, en muestras implantadas con nitrógeno a energías de 60 KeV y a dosis por encima de $2.5 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 , la presencia de la fase, Ni_8N , aunque solamente a temperaturas del orden de 375°C [121].

Finalmente, la comparación de los difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras con distinta energía de implantación del nitrógeno revela que al disminuir la energía de 70 a 30 KeV, la intensidad de los picos disminuye, como consecuencia de la menor cantidad de nitrógeno incorporado en la matriz del níquel.

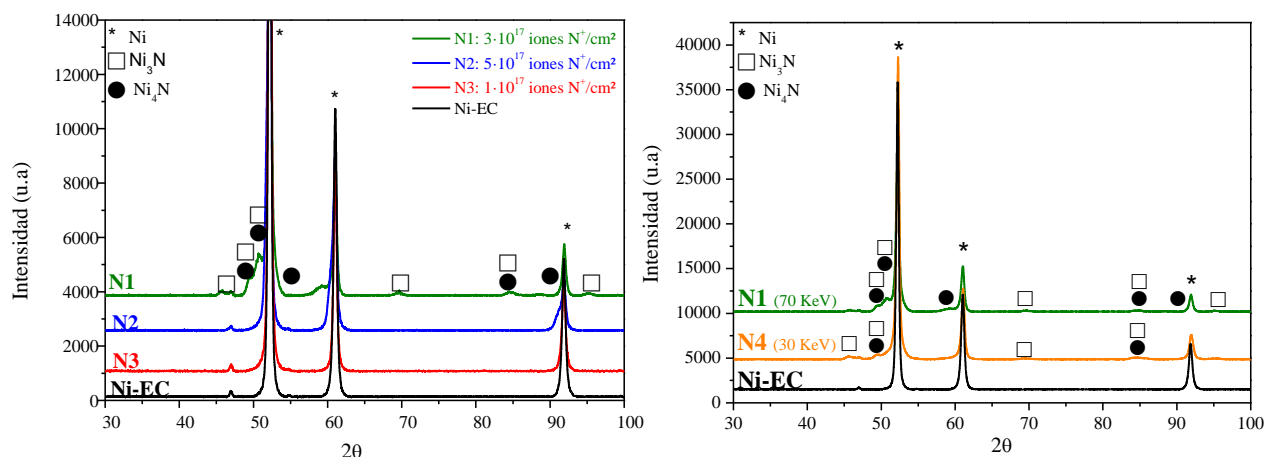


Figura 55. Difractograma de rayos X de Ni-EC implantado con N^+ . Izqda.) energías de 70 KeV a diferentes dosis -muestras N1, N2 y N3-; dcha.) dosis de $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 a diferentes energías de implantación -muestras N1 y N4-.

A continuación, se realizó el análisis mediante XPS de las muestras implantadas con nitrógeno a altas energías, N^+ (70 KeV), que incorporaban una mayor concentración de nitrógeno en el sustrato de Ni-EC -muestra N1 (figura 56)- y en la muestra implantada a baja energía, N^+ (30 KeV) -muestra N4 (figura 57).

Tras 11 minutos de decapado con Ar, la ventana de alta resolución del níquel correspondientes a la muestra N1 revela la existencia de varios picos correspondientes al níquel metálico -852.20 eV-; al óxido de níquel, NiO -851.87 eV-; al hidróxido de níquel, Ni(OH)₂ -855.17 eV-; y al pico satélite de NiO -858.02 eV- figura 56a. Al igual que sucedía en el Ni-EC sin implantar, la anchura del pico correspondiente al NiO es superior a 2 sugiriendo una posible contribución de NiO/Ni(OH)₂.

La deconvolución de la ventana de alta resolución del N 1s, figura 56b, describe la presencia de dos picos en energías de enlace de 396.99 eV y 397.91 eV, respectivamente. En general, los picos localizados en un intervalo de energías comprendido entre 397-398 eV se asocian a la formación de nitruros de níquel, sin que sea posible la identificación de la estequiometría a la que pertenecen -Ni₃N o Ni₄N-. Por eso se asocian de forma genérica a la presencia de especies nitruradas descritas como Ni_xN [126].

Finalmente, la ventana de alta resolución del O 1s, figura 56c, muestra la deconvolución del pico general del oxígeno en dos picos localizados a 529.46 eV y 531.34 eV respectivamente, que podrían estar relacionados con la formación de óxido e hidróxido de níquel, NiO (~37 %) y Ni(OH)₂ (~62%) respectivamente, al igual que en las muestras previamente analizadas [27, 113].

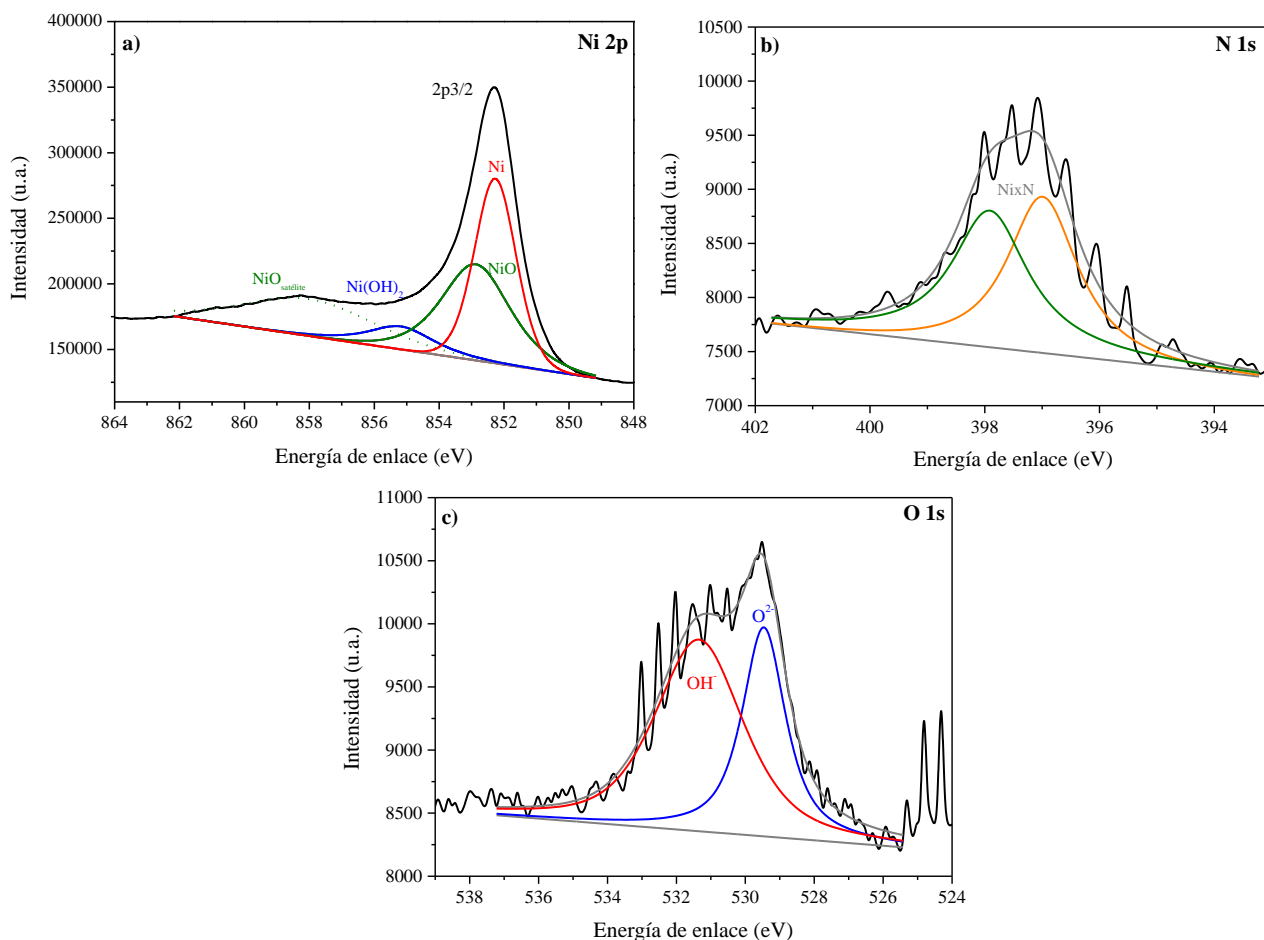


Figura 56. Ventanas de alta resolución tras 11 min de decapado con Ar de los elementos analizados en el Ni-EC implantado con N⁺ a 70 KeV -muestra N1- y sus correspondientes ajustes: a) Ni 2p; b) N 1s; c) O 1s.

En la muestra N4, Ni-EC implantado con nitrógeno a baja energía de implantación (30 KeV), figura 57a, se observa que, al igual que sucedía en el Ni-EC implantado con N⁺ a 70 KeV –muestra N1- el ajuste de la ventana de alta resolución del Ni 2p_{3/2} revela la presencia de Ni metálico, NiO y Ni(OH)₂ en energías de enlace de 852.19 eV, 852.97 eV y 855.61 eV, respectivamente.

La ventana de alta resolución del N 1s, figura 57b, exhibe un pico más estrecho en comparación con el observado en la muestra N1. El ajuste del pico localizado a una energía de enlace de 397.56 eV da lugar a dos componentes. En este caso y al igual que

sucedía para la implantación realizada a alta energía (70 KeV), muestra N1, no es posible identificar el tipo de nitruro formado, y, por tanto, solo es posible constatar su presencia de forma general, Ni_xN .

En la ventana de resolución del O 1s, figura 57c, de nuevo, se observa una doble contribución, análoga a la descrita en la muestra N1 implantada a 70 KeV, pero en este caso es de menor intensidad. Para estas condiciones de implantación, la deconvolución del pico del oxígeno se descompone en dos contribuciones. La primera localizada en una energía de enlace de 529.46 eV y con una contribución del ~41% se relaciona con la presencia de NiO; y una segunda componente, con una contribución del ~59%, localizada a 531.23 eV que se corresponde con la formación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Al igual que sucedía en el Ni-EC implantado con N^+ a alta energía (70 KeV), muestra N1, la superficie del níquel parece estar constituida por una mayor proporción de hidróxidos.

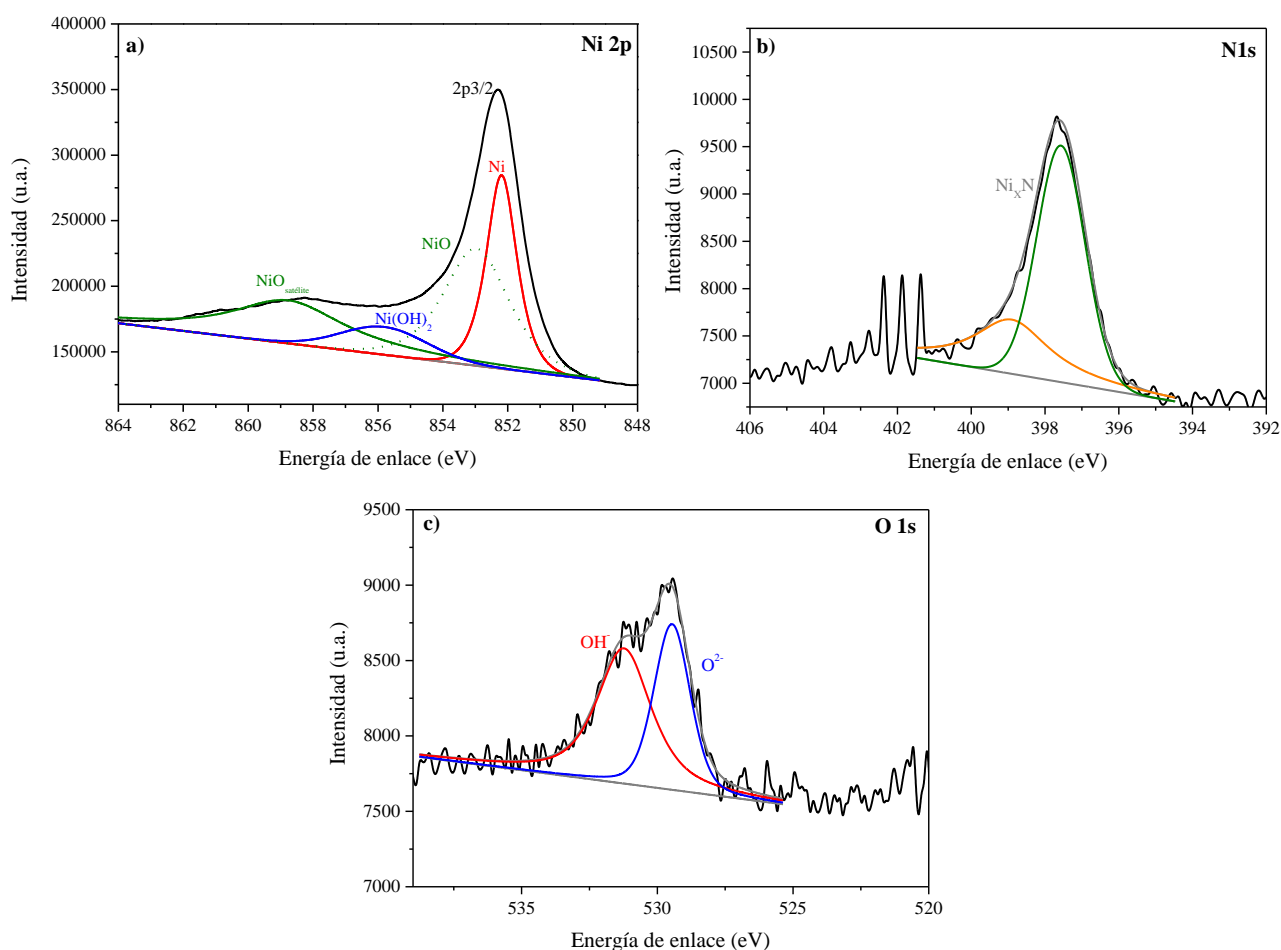


Figura 57. Ventanas de alta resolución tras 11 min de decapado con Ar de los elementos analizados en el Ni-EC implantado con N^+ a 30 KeV -muestra N4- y sus correspondientes ajustes a) Ni 2p; b) N 1s; c) O 1s.

Con el fin de establecer la influencia de la implantación de N^+ en la composición de la capa pasiva, se realizaron los análisis RBS en la muestra que presentaba la mayor concentración de nitrógeno incorporado, muestra N1, implantada a 70 KeV y $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 .

Dado que el nitrógeno se localiza a mayor profundidad, estas muestras se bombardearon inicialmente a tres energías, para tratar de determinar cuál de ellas alcanzarían al nitrógeno con la energía suficiente para la reacción $^{14}\text{N}(\alpha, \alpha_0)^{14}\text{N}$, energía de resonancia del nitrógeno, obteniendo así la máxima señal de respuesta. En la figura 58 se comparan los espectros de RBS obtenidos a tres energías -8.7 MeV, 8.8 MeV y 8.9 MeV-. En dicha figura se aprecia que, al disminuir la energía del haz, la intensidad del pico asociado al nitrógeno disminuye y los picos se desplazan hacia canales de menor energía. Estos resultados previos permitieron determinar que la energía de bombardeo adecuada para determinar el contenido de nitrógeno incorporado en muestras de Ni-EC implantadas con nitrógeno es 8.9 MeV [96].

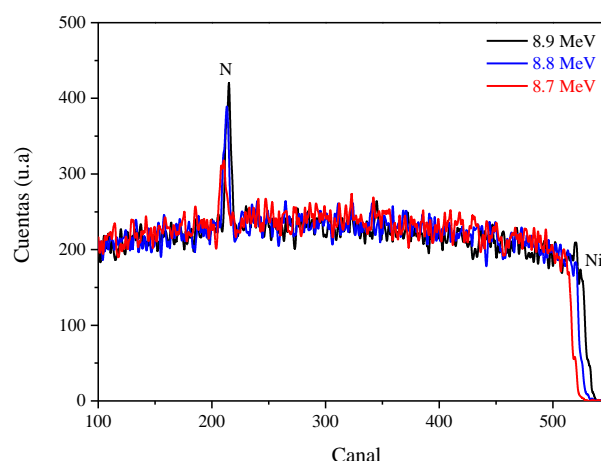


Figura 58. Espectros experimentales de RBS del Ni-EC implantado con N^+ a altas dosis -muestra N1- a diferentes energías de haz -8.9 MeV, 8.8 MeV y 8.7 MeV-.

La figura 59 compara el espectro experimental obtenido con dicha energía con el simulado mediante SIMRA. Este óptimo ajuste se obtuvo considerando que la muestra implantada estaba formada por cinco capas con distintas concentraciones de Ni, O y N como refleja la tabla X.

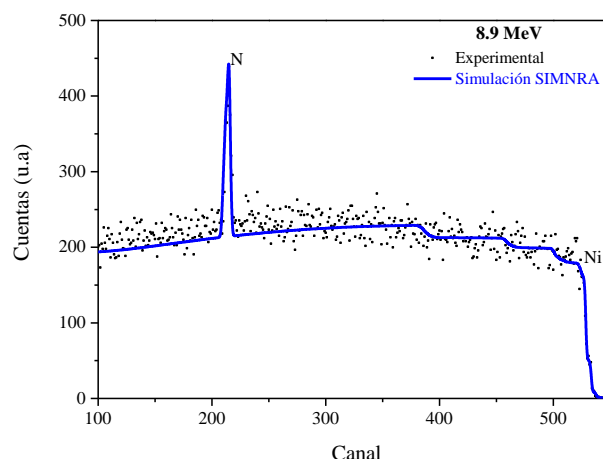


Figura 59. Espectro experimental y simulación en SIMNRA de la muestra de Ni-EC implantado con N^+ a 70 KeV -muestra N1-.

Tabla X. Composiciones y espesores de la muestra de Ni-EC implantado con N^+ , muestra N1, obtenidas en la simulación del espectro de RBS.

	8.9 MeV						
	Espesor ($\text{at}/\text{cm}^2 \cdot 10^{15}$)	$1 \cdot 10^{15}$ at/cm^2 Ni	$1 \cdot 10^{15}$ at/cm^2 N	$1 \cdot 10^{15}$ at/cm^2 O	% at. Ni	% at. N	% at. O
Capa 1	196.1	114.3	79.1	2.6	58.2	40.3	1.3
Capa 2	189.0	104.2	51.2	33.7	55.1	27.1	17.8
Capa 3	200.0	107.7	35.9	56.4	53.9	17.9	28.2
Capa 4	300.2	156.0	32.8	111.4	51.9	10.9	37.1
Capa 5	303.8	157.5	29.6	116.8	51.8	9.8	38.4

Estos resultados ponen de manifiesto que existe un gradiente de concentración de nitrógeno en la zona implantada, cuyo máximo de concentración se encuentra en la zona más cercana a la superficie.

Una vez realizada la simulación se procedió a determinar la composición molecular media de cada capa y su espesor, de forma análoga a lo descrito para la muestra C5. A partir de los valores de la tabla X, se calcularon para cada capa, la estequiometría de las fases presentes, la composición molecular media, los porcentajes de óxidos formados y el espesor que aparecen recogidos en la tabla XI.

En este caso, se considera que todo el oxígeno presente en la capa está formando un óxido de níquel. Y, por tanto, el níquel restante estará disponible para la formación del nitruro, Ni_xN :

$$\text{Ni}_{\text{disponible para NixN}} = \text{Ni}(\text{at} / \text{cm}^2) - \text{O}(\text{at} / \text{cm}^2) \quad [\text{Ecuación 22}]$$

A continuación, se determina la estequiometría del nitruro formado a partir de la relación de Ni/N:

$$x = \frac{Ni_disponible_para_NixN(at/cm^2)}{N(at/cm^2)} \quad [\text{Ecuación 23}]$$

La composición molecular media que se obtiene es:

$$N(at/cm^2) \text{ NixN} \cdot O(at/cm^2) \text{ NiO} \quad [\text{Ecuación 24}]$$

y normalizando a la unidad el nitruro, la composición molecular quedaría:

$$\text{NixN} \cdot \frac{O(at/cm^2)}{N(at/cm^2)} \text{ NiO} \quad [\text{Ecuación 25}]$$

Una vez conocida la composición molecular media se determinan los porcentajes de cada compuesto presente en la capa mediante las siguientes expresiones:

$$NiO(\%) = \frac{cantidad_NiO}{Cantidad_total_óxidos} \cdot 100 \quad [\text{Ecuación 26}]$$

$$NixN(\%) = 100 - \%NiO \quad [\text{Ecuación 27}]$$

Para a continuación estimar la densidad y el peso molecular medio:

$$\rho_{Mm}(g/cm^3) = \frac{\rho_{NiO} \cdot \rho_{NixN}}{(\%Ni_xN \cdot \rho_{NiO}) + (\%NiO \cdot \rho_{NixN})} \times 100 \quad [\text{Ecuación 28}]$$

$$P_{Mm}(g/mol) = \frac{P_M(NiO) \cdot P_M(NixN)}{(\%Ni_xN \cdot P_M(NiO)) + (\%NiO \cdot P_M(NixN))} \times 100 \quad [\text{Ecuación 29}]$$

Para ello se ha tomado los valores de densidad de 6.67 g/cm³ para NiO y 7.66 g/cm³ para NixN (referente a la mezcla de Ni₃N y Ni₄N); y los pesos moleculares del NiO (74.71 g/mol) y del NixN (190.077 g/mol) respectivamente.

Finalmente, a partir de la densidad y el peso molecular medio se calcula el espesor de las capas modificadas mediante la siguiente ecuación:

$$Espesor(nm) = \frac{\sum (espesor_RBS(at/cm^2) \cdot P_{Mm}(g/mol))}{N_A(at/mol) \cdot \rho_{Mm}(g/cm^3)} \cdot 10^7 \quad [\text{Ecuación 30}]$$

En la tabla XI se recogen todos los valores obtenidos para cada una de las capas obtenidas de la simulación del espectro de RBS correspondiente a la muestra N1, implantada con nitrógeno.

Tabla XI. Composiciones moleculares medias y espesores de las capas establecidas en la simulación del espectro de RBS de la muestra de Ni-EC implantado con N^+ , muestra NI.

	8.9 MeV			
	Composición molecular media	% NiO	% Ni _x N	Espesor (nm)
Capa 1	Ni _{1.41} N·0.033NiO	3.2	96.8	77.6
Capa 2	Ni _{1.38} N·0.66NiO	39.7	60.3	51.2
Capa 3	Ni _{1.43} N·1.57NiO	61.1	38.9	46.3
Capa 4	Ni _{1.36} N·3.40NiO	77.3	22.8	63.1
Capa 5	Ni _{1.37} N·3.95NiO	79.8	20.2	62.7

En dicha tabla XI se aprecia que los nitruros de níquel formados son subestequiométricos Ni_{1.4}N y se localizan preferencialmente en las capas más externas de la superficie tratada, ~78 nm de espesor aproximadamente. Este resultado coincide con el perfil de concentración de nitrógeno obtenido por GDL, en donde para esta profundidad (~78 nm) se obtiene el máximo de nitrógeno incorporado (~29 % at. N). A mayor profundidad, la concentración de nitruros de níquel disminuye y el contenido de los óxidos de níquel aumenta.

6.1.4. Ni-EC co-implantado con Cr^+ / N^+

Al igual que en las muestras implantadas con cada uno de los iones por separado, la rugosidad final de las muestras de Ni-EC co-implantadas con Cr^+ y/o N^+ no presenta cambios, independientemente de las condiciones de implantación empleadas. La rugosidad media, Ra de 13 ± 1.5 nm, es análoga al Ni-EC de referencia, figura 60. Así mismo la distancia al pico más alto (Rp) y la distancia al pico más bajo (Rv) son de 63 ± 14.5 nm y -63 ± 20 nm, respectivamente.

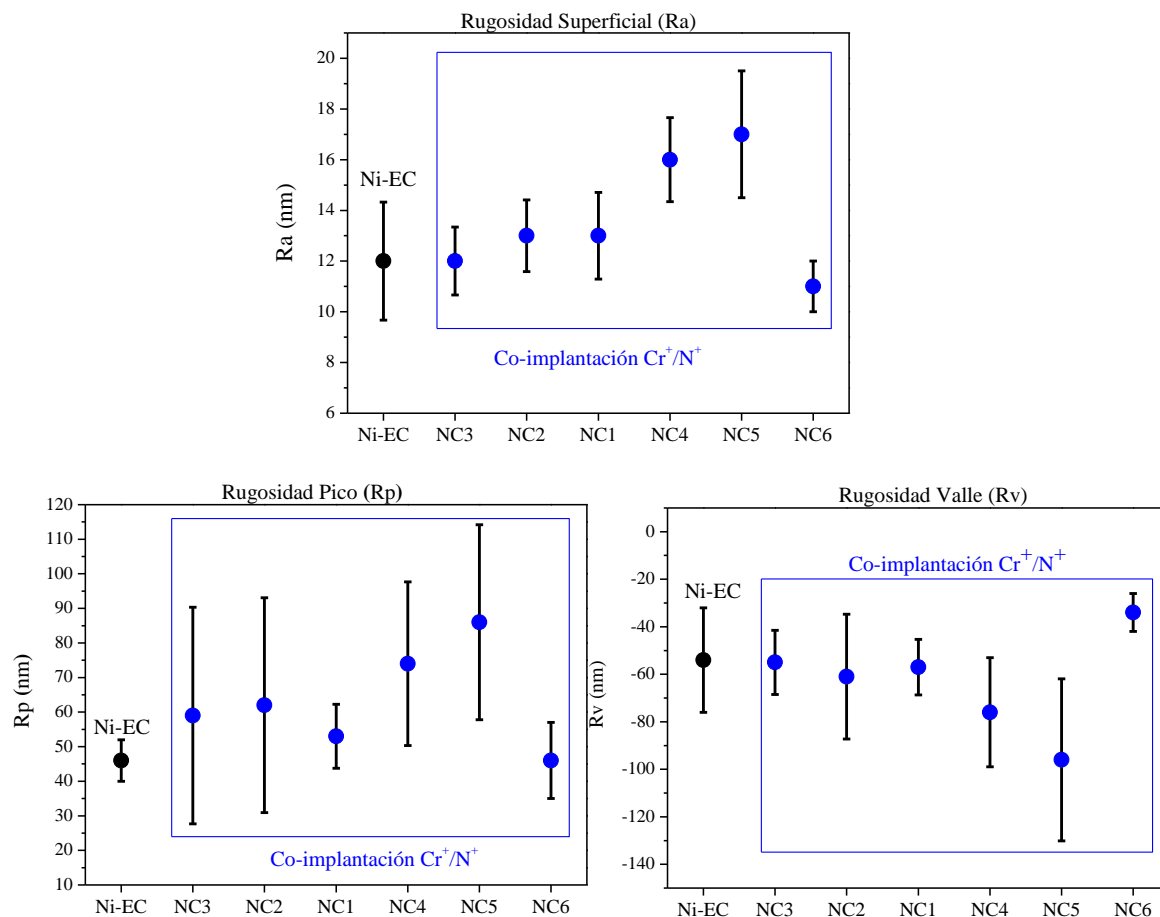


Figura 60. Variación de la rugosidad superficial (R_a), rugosidad pico (R_p) y rugosidad valle (R_v) en las muestras co-implantadas con Cr^+/N^+ en función de las condiciones de implantación.

Los perfiles de implantación correspondientes a las muestras co-implantadas con Cr^+/N^+ empleando una dosis y energía de implantación de cromo fijas ($3 \cdot 10^{17}$ iones/ cm^2 , 140 KeV) respectivamente y diferentes dosis de implantación de nitrógeno, a energías de 70 KeV, se muestran en la figura 61. El análisis GDL muestra que la co-implantación de Cr^+ y N^+ a dosis bajas de N^+ , muestra NC3, apenas incorpora dicho ión en la estructura, describiéndose únicamente un máximo correspondiente a la incorporación del cromo. El perfil de implantación descrito en este caso, es análogo al obtenido en las muestras implantadas sólo con Cr^+ a dosis de saturación –muestra C5- (figura 48).

La muestra NC1, co-implantada con la dosis más alta de N^+ - $3 \cdot 10^{17}$ iones/ cm^2 -, describe dos máximos de concentración correspondiente al 35% y 36% at., de Cr y N localizados a profundidades de 32 nm y 100 nm, respectivamente.

El espesor total de la superficie implantada con iones Cr^+/N^+ es de ~ 220 nm, profundidad a partir de la cual, la concentración de ambos elementos es nula.

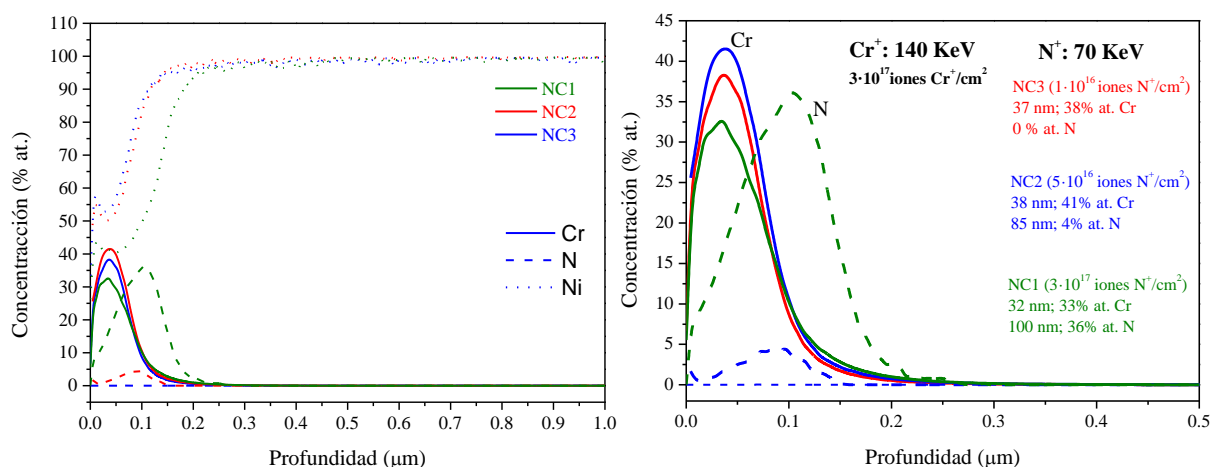


Figura 61. Perfiles de implantación de Cr^+ y N^+ en Ni-EC para energías de 70 KeV de N^+ a diferentes dosis de co-implantación - muestras NC1, NC2 y NC3-.

La figura 62 compara los perfiles correspondientes a las muestras co-implantadas con Cr^+/N^+ con la misma dosis, pero a diferentes energías de implantación de nitrógeno: 30, 50 y 70 KeV.

La co-implantación secuencial de Cr^+ seguida de iones N^+ revela que los perfiles de cromo son análogos a los obtenidos en la implantación de cromo en el sustrato de níquel, promoviendo concentraciones máximas de cromo comprendidas entre 35% y 40% at., a una profundidad de 30 nm aproximadamente. Es decir, la implantación posterior de nitrógeno no parece alterar significativamente el perfil de concentración del cromo. Por el contrario, los perfiles de incorporación de nitrógeno en las muestras co-implantadas dependen de la energía de implantación utilizada, originando diferentes grados de solapamiento entre los máximos de concentración de Cr y N. La muestra implantada a 70 KeV presenta los máximos de concentración de ambos iones separados, mientras que para las muestras tratadas con una energía de implantación de 30 KeV, el solapamiento de los perfiles de Cr y N es prácticamente completo. Además, la concentración máxima de nitrógeno es de $\sim 22\%$ at. muy superior al 7% at. descrito para las muestras implantadas solo con nitrógeno a esta misma energía (30 KeV). Finalmente, la co-implantación realizada a energías intermedias de 50 KeV, presenta un mayor grado de solapamiento respecto a la co-implantación realizada a 70 KeV, pero la concentración de nitrógeno en este caso es de un $\sim 17\%$ at. y dicho máximo se encuentra ligeramente desplazado hacia profundidades menores, ~ 91 nm, aunque todavía mayores

que las correspondientes a la implantación realizada a 30keV, donde la máxima concentración de N y Cr se localizan a ~29 nm.

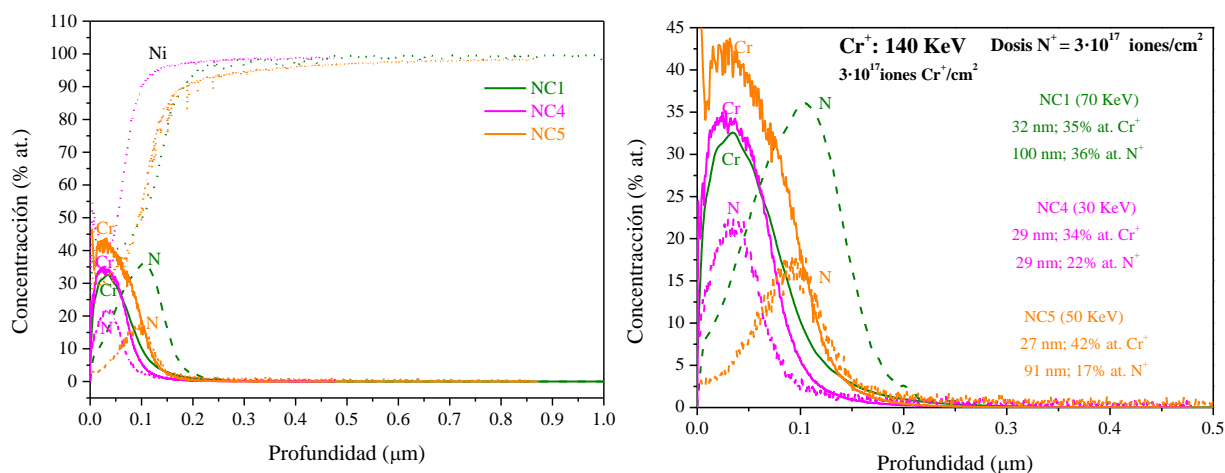


Figura 62. Perfiles de implantación de Cr⁺ y N⁺ en Ni-EC para diferentes energías de implantación de N⁺ y dosis de 3·10¹⁷ iones N⁺/cm² -muestras NC1, NC4 y NC5-.

Finalmente, se procedió a estudiar también la influencia del cambio de orden en la implantación de los iones, muestra NC6. Es decir, primero se procedió a implantar con N⁺ y luego con Cr⁺. Para esta condición de implantación, los análisis de lámpara de descarga luminiscente -GDL- revelan que el perfil de incorporación de cromo es análogo al de la muestra implantada solo con el ión Cr⁺ -muestra C5-, mientras que el perfil de incorporación de nitrógeno es significativamente más pequeño que el de las muestras implantadas solo con N⁺ en dosis y energía análogas, figura 63. De hecho, solo se aprecia un contenido de nitrógeno residual después de la implantación con Cr⁺. Este resultado pone de manifiesto que la implantación posterior de cromo altera significativamente la superficie de la muestra de Ni-EC previamente implantada con N⁺ produciendo un efecto de sputtering y, por tanto, reduciendo el contenido de nitrógeno en el sustrato. En consecuencia, el contenido de nitrógeno, que debiera ser análogo al de una muestra implantada con N⁺ a 30 KeV, es mucho menor y su máximo perfil de concentración ha sido prácticamente eliminado de la superficie de la muestra.

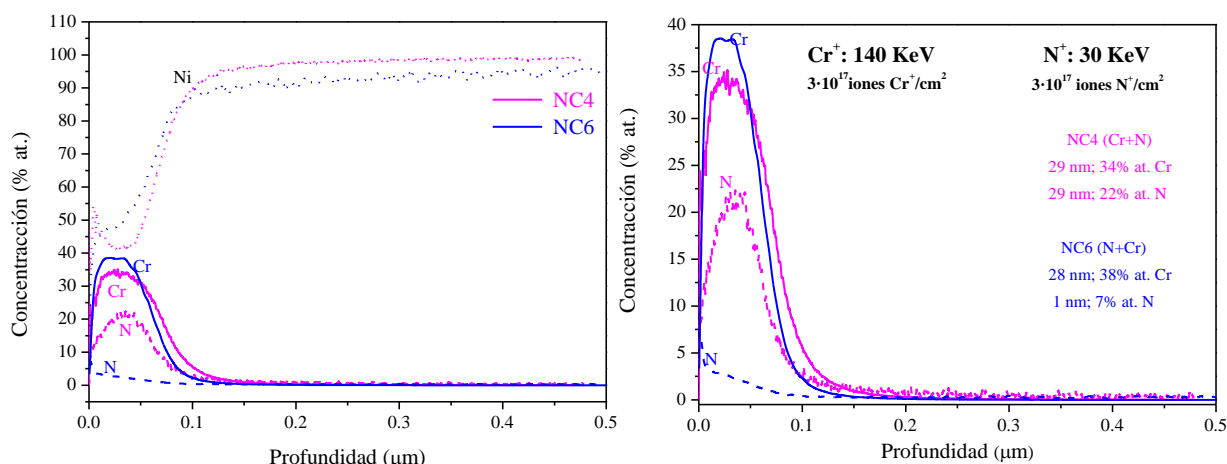


Figura 63. Perfiles de implantación de Cr^+ y N^+ en Ni-EC para diferente orden de co-implantación de los iones -muestras NC4 y NC6-.

A continuación, se procedió a identificar las fases presentes en las superficies co-implantadas mediante difracción de rayos X. La figura 64 muestra los difractogramas correspondientes a las muestras NC1, NC2 y NC3 co-implantadas con Cr^+/N^+ a energías de implantación de N^+ de 70 KeV y para las diferentes dosis de implantación de este ión. Para bajas dosis de nitrógeno, muestra NC3, el difractograma obtenido es análogo al descrito por la muestra implantada solo con cromo en condiciones de saturación, muestra C5. Solo se aprecia un ensanchamiento de los picos descritos en valores de 2θ de 51.29° , 60.25° y 90.72° correspondientes a la distorsión de la red cúbica del Ni como resultado de la implantación de Cr en posiciones intersticiales en la red cristalina del Ni, Ni(Cr).

En cambio, para dosis intermedias de implantación de nitrógeno, muestra NC2, aparecen nuevos picos localizados a 54.8° y 90.1° que se corresponden con la formación de la fase $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ en las orientaciones (201) y (113). Además de este nitruro de cromo, la incorporación de nitrógeno promueve un aumento de la anchura de los picos de Ni, resultado de la distorsión de la red cúbica del níquel, Ni(N).

Finalmente, la co-implantación de Cr^+/N^+ realizada a altas dosis de nitrógeno, muestra NC1, presenta un difractograma en el que, además de los nitruros de níquel análogos a los descritos para el Ni-EC implantado a alta energía de nitrógeno, muestra N1, aparecen nuevas especies nitruradas. Es decir, aparecen picos localizados en valores de 2θ igual a 45.3° y 50.1° aproximadamente, que podrían relacionarse con nitruros de cromo, CrN, en las direcciones (111) y (200); y, la formación de otros picos localizados

en valores de 2θ igual a 50.1° , 54.8° y 90.1° que corresponderían a la formación de β -Cr₂N (111), (201) y (113).

La formación de estos nitruros de cromo se ha descrito en la bibliografía en distintos tipos de sustratos. Abreu et al. [127] estudiaron la implantación de nitrógeno sobre cromo depositado en un sustrato de Si, a una energía de 15 KeV, utilizando dosis comprendidas entre $1 \cdot 10^{17}$ - $10 \cdot 10^{17}$ iones N⁺/cm². Estos autores observaron que la formación de Cr₂N se producía cuando las dosis empleadas eran del orden de $3 \cdot 10^{17}$ y $6 \cdot 10^{17}$ iones N⁺/cm² y su contenido aumentaba con la dosis de implantación de N⁺ utilizada. Análogamente, Shokouhy et al [128] observaron que en un sustrato de acero inoxidable AISI 304 en el que se ha depositado previamente una capa de cromo por PVD la implantación de nitrógeno con dosis comprendidas entre $4.5 \cdot 10^{17}$ - $2.7 \cdot 10^{18}$ iones N⁺/cm² utilizando energías de 30 KeV promovía la formación de especies nitruradas de cromo en sus dos estequiometrias, CrN y Cr₂N.

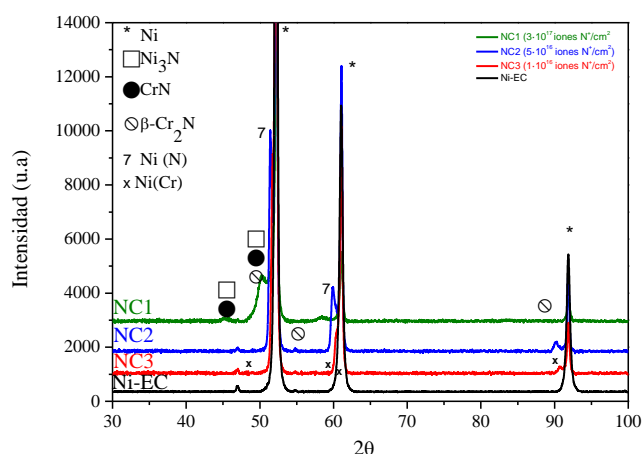


Figura 64. Difractograma de rayos X del Ni-EC co-implantado con Cr⁺/N⁺ a diferentes dosis de implantación de N⁺-muestras NC1, NC2 y NC3-.

Por otra parte, la influencia de la energía de implantación de N⁺ en las muestras co-implantadas se observa en la figura 65 que recoge los difractogramas correspondientes a las muestras NC1 (70 KeV), NC5 (50 KeV) y NC4 (30 KeV).

La disminución de la energía empleada para la implantación de nitrógeno induce un cambio importante en los difractogramas de rayos X. La intensidad de los picos correspondientes a los nitruros de níquel disminuye a medida que la energía de implantación de nitrógeno es menor.

Para la muestra co-implantada a 50 KeV, muestra NC5, se observan dos pequeños picos localizados a energías de 43.79° y 89.92° correspondientes a los planos de difracción

(111) y (203) del Ni_3N , respectivamente. Por el contrario, estos picos desaparecen en la muestra NC4, co-implantado con N^+ a menor energía, 30 KeV.

Por otro lado, para ambas energías de co-implantación se observa la formación de los nitruros de cromo. Mientras que la muestra NC5 (50 KeV) presenta los picos correspondientes a los planos de difracción (000) y (200) del CrN localizados a energías de 45.3° y 50.01° respectivamente y el pico (111) de $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ localizado a 50.1° , la muestra NC4 (30 KeV) presenta dos picos localizados a 50.1° y 56.06° correspondientes a los planos (111) y (112) del $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$.

Estos resultados sugieren que en estas condiciones de menor energía de implantación de nitrógeno existe una formación preferencial de las especies nitruradas de cromo, CrN y $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ en detrimento de los nitruros de níquel. Es decir, dependiendo de la energía de bombardeo utilizada se formarán las especies nitruradas de cromo a lo largo de una mayor o menor profundidad de la matriz metálica, viéndose favorecida la formación de $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ y CrN a mayores energías de implantación de N^+ [129, 130].

Un comportamiento similar se ha descrito en recubrimientos de cromo implantados con N^+ en dosis variables desde $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 hasta $6 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 , observándose un aumento en la intensidad de los picos correspondientes al Cr_2N con el aumento de la dosis [128].

Este comportamiento parece ser consecuencia de los menores valores de la entalpía de formación de los enlaces Cr-N, respecto de los correspondientes a los enlaces tipo Ni-N (-60 kJ/mol para CrN, -40 kJ/mol para Cr_2N y $+1$ kJ/mol en el caso del Ni_4N), por lo que la formación de los nitruros de cromo estaría favorecida respecto a los nitruros de níquel [122].

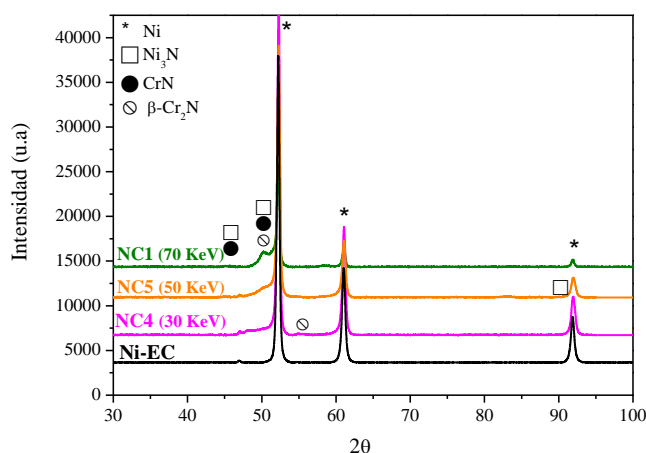


Figura 65. Difractograma de rayos X del Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a diferentes energías de implantación de N^+ -muestras NC1, NC5 y NC4-.

Por último, en la figura 66 se comparan los difractogramas correspondientes a las muestras de Ni-EC co-implantadas con cromo y nitrógeno, a 30 KeV, cambiando el orden de implantación de los iones, Cr+N30 (muestra NC4) y N30+Cr (muestra NC6). Como se ha descrito para las muestras NC5 (50 KeV) y NC4 (30 KeV), disminuir la energía de implantación conlleva una disminución significativa de la intensidad de los picos correspondientes a los nitruros de níquel en comparación con las muestras implantadas a mayores energías de implantación de nitrógeno, muestra NC1 (70 KeV) debido, en parte, a la menor concentración de nitrógeno incorporado y a la formación preferencial de las especies nitruradas de cromo, CrN y β -Cr₂N en detrimento de los nitruros de níquel. En la formación de estos últimos, parece influir también el grado de solapamiento de los máximos de cromo y nitrógeno descrito en el análisis realizado por GDL, figura 63. La disminución de energía hasta 30 KeV origina el solapamiento completo de los perfiles de concentración de Cr y N, de manera que el nitrógeno forma preferencialmente nitruros de cromo quedando una menor cantidad de nitrógeno disponible para la formación de nitruros de níquel. Sin embargo, en la muestra NC6, la cantidad de nitrógeno incorporado en la matriz de níquel es muy baja debido al cambio de orden que resulta en un aumento del sputtering producido por la posterior implantación de cromo. Como consecuencia, en el difractograma de rayos X aparece únicamente un ligero ensanchamiento de los picos característicos del Ni asociada a una deformación de la red del Ni como resultado de la incorporación de Cr⁺ en posiciones intersticiales, Ni (Cr). Un comportamiento análogo se observó en las muestras implantadas solo con Cr⁺ con dosis alta, muestra C5, (figura 49). Comparando ambas muestras, NC6 (figura 63) y C5 (figura 48) se aprecia que el contenido de cromo incorporado es análogo 38% at., a 28 nm y 35% at., a 40 nm, respectivamente.

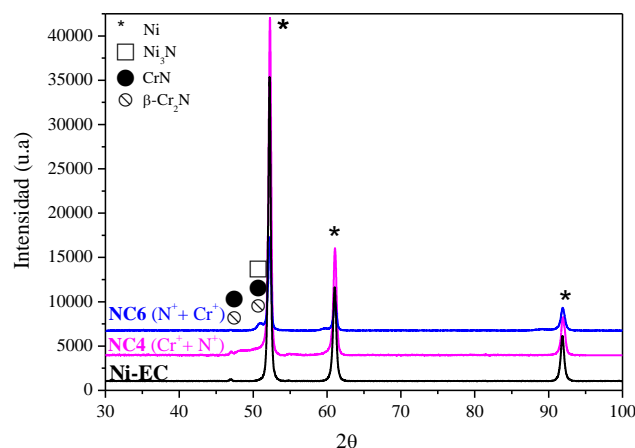


Figura 66. Difractograma de rayos X del Ni-EC co-implantado con Cr⁺/N⁺ con diferente orden de implantación de los iones -muestras NC4 y NC6-.

A continuación, con el objeto de determinar la influencia de la energía de implantación de nitrógeno, y el orden de los iones implantados en la composición superficial de las muestras co-implantadas se procedió a estudiar mediante XPS las muestras implantadas con: alta dosis de N^+ y alta energía de N^+ (70 KeV) -muestra NC1-; implantadas a baja energía de N^+ (30 KeV) -muestra NC4-; y, modificando el orden de los iones implantados ($N_{30}+Cr$) -muestra NC6-. Las ventanas de alta resolución tras 11 min de decapado con Ar de los principales elementos presentes en cada una de las muestras se presentan en las figuras 67, 68 y 69 respectivamente.

Para la muestra NC1, la deconvolución de la ventana de resolución del Ni $2p_{3/2}$ da lugar a varios picos ajustados a energías de enlace de 852.19 eV, 853.67 eV, 855.77 eV y 858.67 eV relacionados con la formación de Ni metálico, NiO, $Ni(OH)_2$ y el pico satélite del NiO, respectivamente, figura 67a. Se trata, por tanto, de un espectro análogo a las muestras implantadas sólo con Cr^+ (muestra C5) y/o sólo con N^+ (muestras N1 y N4).

El análisis de la ventana de alta resolución del N 1s, figura 67b, revela tres contribuciones al pico total localizándose aproximadamente a energías de enlace de 396.81 eV, 397.5 eV y 398.05 eV. Estas energías de enlace están relacionadas con la presencia de especies nitruradas, y se han asociado tanto a la presencia de nitruros de cromo, CrN (~396.80 eV) y Cr_2N (~397.60 eV), como a nitruros de níquel, Ni_xN (397-398 eV) [126, 131, 132]. Atendiendo a la contribución de los picos se obtiene un mayor porcentaje de nitruros de cromo (~70%) en comparación con la formación de nitruros de níquel Ni_xN (~30%). Estos resultados son consistentes con los observados en los difractogramas de rayos X, figura 65, y con la bibliografía, que indica una formación preferencial de nitruros de cromo respecto a los nitruros de níquel cuando se realiza la co-implantación de Cr^+/N^+ [127, 128].

En la figura 67c se muestra la ventana de alta resolución del Cr $2p_{3/2}$. En ella es posible distinguir tres picos bien diferenciados localizados en las siguientes energías de enlace: 573.62 eV, 574.81 eV y 576.58 eV, correspondientes al Cr metálico, al Cr_2N y al Cr_2O_3 respectivamente [131]. La formación de Cr_2O_3 en sustratos de cromo implantados con nitrógeno ha sido descrita por Terashima et al., [132], quienes indicaban que su formación puede ser el resultado de una sustitución del nitrógeno por el oxígeno en el nitruro. En esta condición de co-implantación, para energías de enlace de 576.5 eV se

obtienen valores de FWHM de 3.38 lo que sugiere además la posibilidad de tener en realidad una mezcla de óxidos e hidróxidos de cromo, Cr_2O_3 y $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

El porcentaje de las fases óxidos/hidróxidos de cromo para estas condiciones de co-implantación es de aproximadamente un 30%.

Finalmente, la figura 67d muestra la ventana de alta resolución del oxígeno correspondiente a esta muestra NC1. Este pico presenta una cierta asimetría que sugiere la existencia de más de una componente. La deconvolución del máximo indica que dicho pico está constituido en realidad por dos picos localizados a energías de enlace de 529.66 eV asociado a la presencia de especies O^{2-} ; y una segunda componente centrada en energías de enlace de 531.43 eV, asociada a la presencia de especies hidroxiladas, OH^- [126]. Ambos picos presentan una cierta anchura, lo que a su vez es indicativo de que están asociados a la presencia de una mezcla de óxidos e hidróxidos de Cr y Ni, Cr_2O_3 y/o NiO y $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y/o $\text{Cr}(\text{OH})_3$ respectivamente. No obstante, la mayor intensidad de la componente de alta energía indica que existe una mayor contribución de los hidróxidos, concretamente un ~85 % para las fases OH^- frente a un ~16% para los O^{2-} .

Como resultado se obtiene que la muestra NC1 está formada por óxidos, hidróxidos y nitruros de cromo y de níquel. La formación de óxidos e hidróxidos de cromo y de níquel conforman la capa pasiva del Ni-EC al igual que ocurre en los aceros inoxidable co-implantados con Cr^+ y N^+ [133].

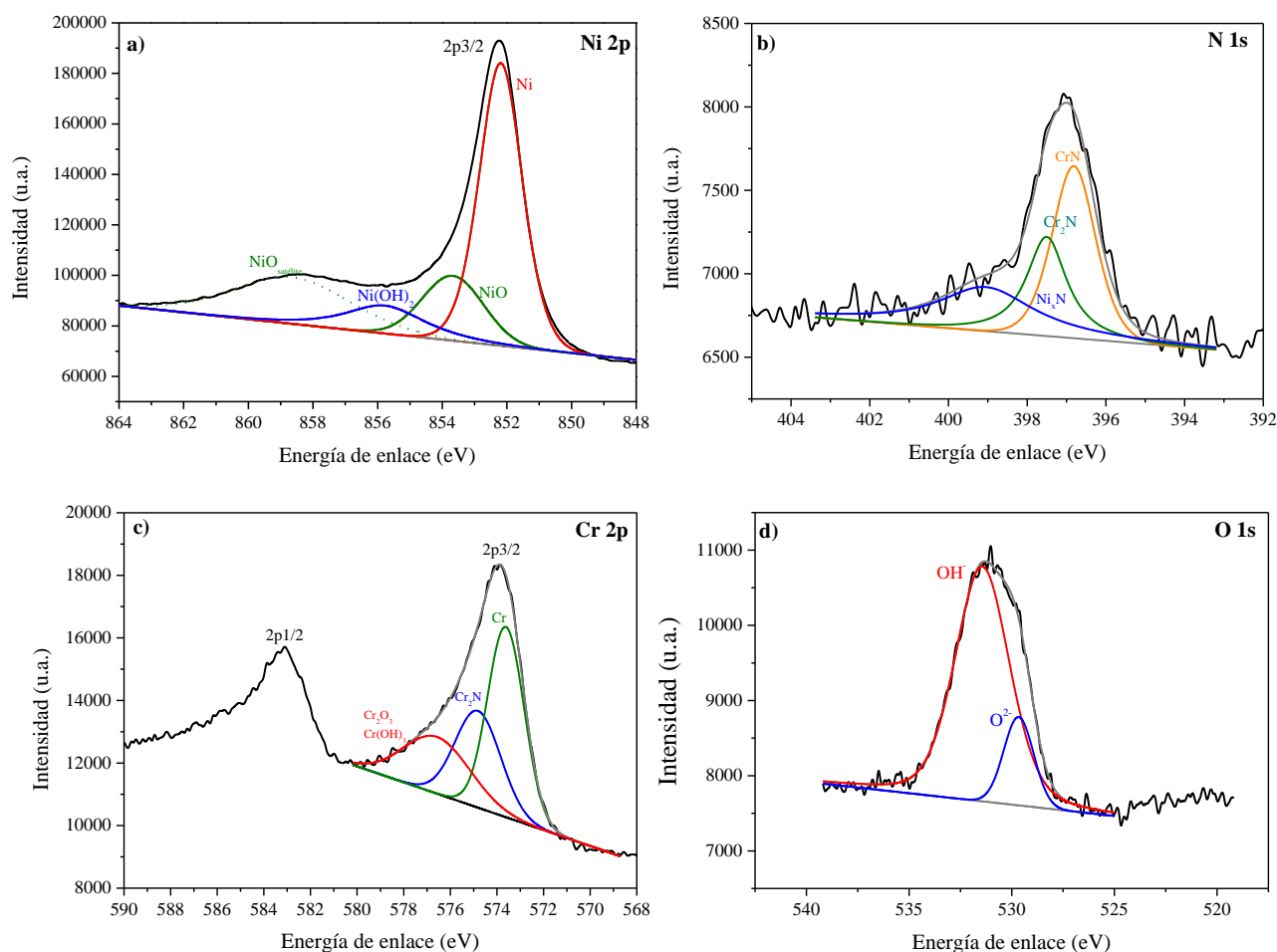


Figura 67. Ventanas de alta resolución tras 11 min de decapado con Ar de los elementos analizados en el Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a 70 KeV -muestra NC1- y sus correspondientes ajustes a) Ni 2p; b) N 1s; c) Cr 2p; d) O 1s.

Los espectros correspondientes a la muestra NC4, co-implantada con Cr^+/N^+ a bajas energías, tras 11 minutos de decapado con Ar se recogen en la figura 68.

La figura 68a muestra la deconvolución de la ventana de resolución del Ni 2p_{3/2} siendo, como en la muestra anterior, posible identificar los picos correspondientes a Ni metálico, NiO y Ni(OH)₂ a energías de enlace de 852.16 eV, 852.72 eV y 856.17 eV, así como el pico satélite del NiO localizado a energías mayores de 858.67 eV. Como sucede en las anteriores muestras analizadas la contribución de óxidos de Ni es mayor que la de hidróxidos.

El ajuste del espectro de la ventana del N 1s, figura 68b, presenta en este caso una doble contribución a energías de 397.37 eV y 399.24 eV asociadas al pico general centrado en una energía de enlace de 397.26 eV. Estas energías se corresponden con la formación de CrN y Cr₂N, aunque los picos muestran un ligero desplazamiento hacia energías de

enlace más bajas. No obstante, el pico descrito en B.E de ~ 399 eV la bibliografía lo asocia también a la formación de oxi-nitruros sin estequiometría definida [134-136].

La ventana de alta resolución correspondiente al Cr $2p_{3/2}$, figura 68c, revela la existencia de 3 picos localizados a energías de enlace de 574.01 eV, 574.98 eV y 577.23 eV que se corresponden con la presencia de Cr metálico, Cr_2N , $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{CrO}_3$, respectivamente. Debido a la proximidad de las energías de enlace del $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y CrO_3 es difícil identificar qué tipo de especie se forma en cada caso o si prevalece la formación de una sobre las otras.

Finalmente, el análisis de la ventana de alta resolución del O 1s, figura 68d, da lugar, al igual que en la muestra NC1, a dos picos localizados a energías de enlace de 529.95 eV y 531.87 eV que se corresponden con la formación de óxidos e hidróxidos que podrían corresponder tanto a óxidos de cromo o níquel Cr_2O_3 y/o NiO como a hidróxidos de ambos elementos $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y/o $\text{Cr}(\text{OH})_3$ respectivamente. La contribución de los óxidos y/o hidróxidos es de aproximadamente 40% y 59%, respectivamente.

Si se comparan estos valores de la muestra NC4 con los asociados a las muestras de Ni-EC co-implantadas con Cr^+/N^+ a altas energías de implantación de N^+ -muestra NC1-, se aprecia una disminución en el porcentaje de hidróxidos y un ligero aumento en la contribución de la componente oxidada.

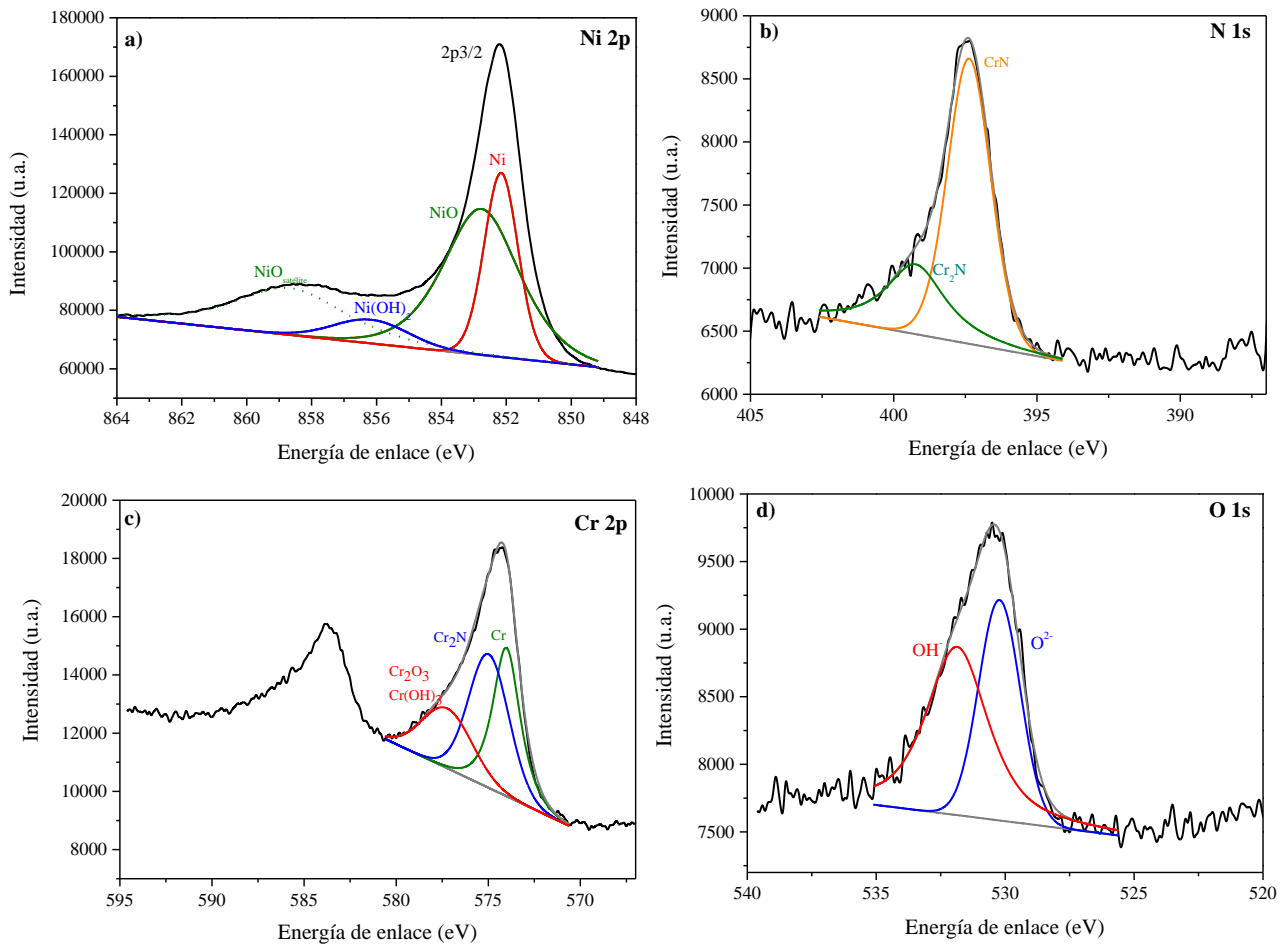


Figura 68. Ventanas de alta resolución tras 11 min de decapado con Ar de los elementos analizados en el Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a 30 KeV -muestra NC4- y sus correspondientes ajustes a) Ni 2p; b) N 1s; c) Cr 2p; d) O 1s.

La figura 69 recoge los espectros de XPS de la muestra NC6 co-implantada con Cr^+/N^+ a 30 KeV con el orden de implantación de los iones inverso. Para estas condiciones de implantación la ventana de alta resolución del Ni $2p_{3/2}$, figura 69a, indica nuevamente la presencia de Ni metálico, NiO y Ni(OH)_2 con picos localizados a energías de enlace de 852.19 eV, 852.87 eV y 855.87 eV. El pico ajustado a valores de 859.07 eV se corresponde con el pico satélite del NiO.

Al igual que sucede en la muestra NC4, el ajuste de la ventana de alta resolución del N 1s, figura 69b, presenta tres picos localizados a energías de enlace de 396.54 eV, 397.53 eV y 399.32 eV. Los dos primeros, podrían corresponder con la formación de nitruros de cromo, CrN y Cr_2N respectivamente; mientras que el pico localizado a ~ 399.0 eV se podría asociar a la presencia de nitrógeno en posiciones intersticiales de cromo Cr(N) o bien al resultado de una mezcla de nitruros de níquel y cromo sin estequiometría definida [126-136].

En general esta ventana de alta resolución asociada al N 1s, posee una menor intensidad en comparación con la muestra NC4 lo que indica la menor cantidad de nitruros en comparación con las demás condiciones de co-implantación de Cr^+/N^+ sobre Ni-EC debido a la menor incorporación de nitrógeno en la red del níquel.

La figura 69c muestra el pico de Cr $2p_{3/2}$ localizado a una energía de enlace de 577.83 eV. Este pico en comparación con las demás condiciones de co-implantación tiene una anchura mayor. La deconvolución revela la presencia de Cr metálico, nitruro de cromo -CrN- y cromo en forma de óxidos/hidróxidos -Cr₂O₃/Cr(OH)₃- como consecuencia de los picos localizados a 573.78 eV, 575.16 eV y 576.92 eV, respectivamente.

Finalmente, el pico del oxígeno O 1s, figura 69d, está constituido por dos picos claramente definidos, uno localizado a energía de enlace de 529.48 eV correspondiente a los óxidos Cr₂O₃ y NiO y otro localizado a 531.35 eV asociado a la formación de hidróxidos.

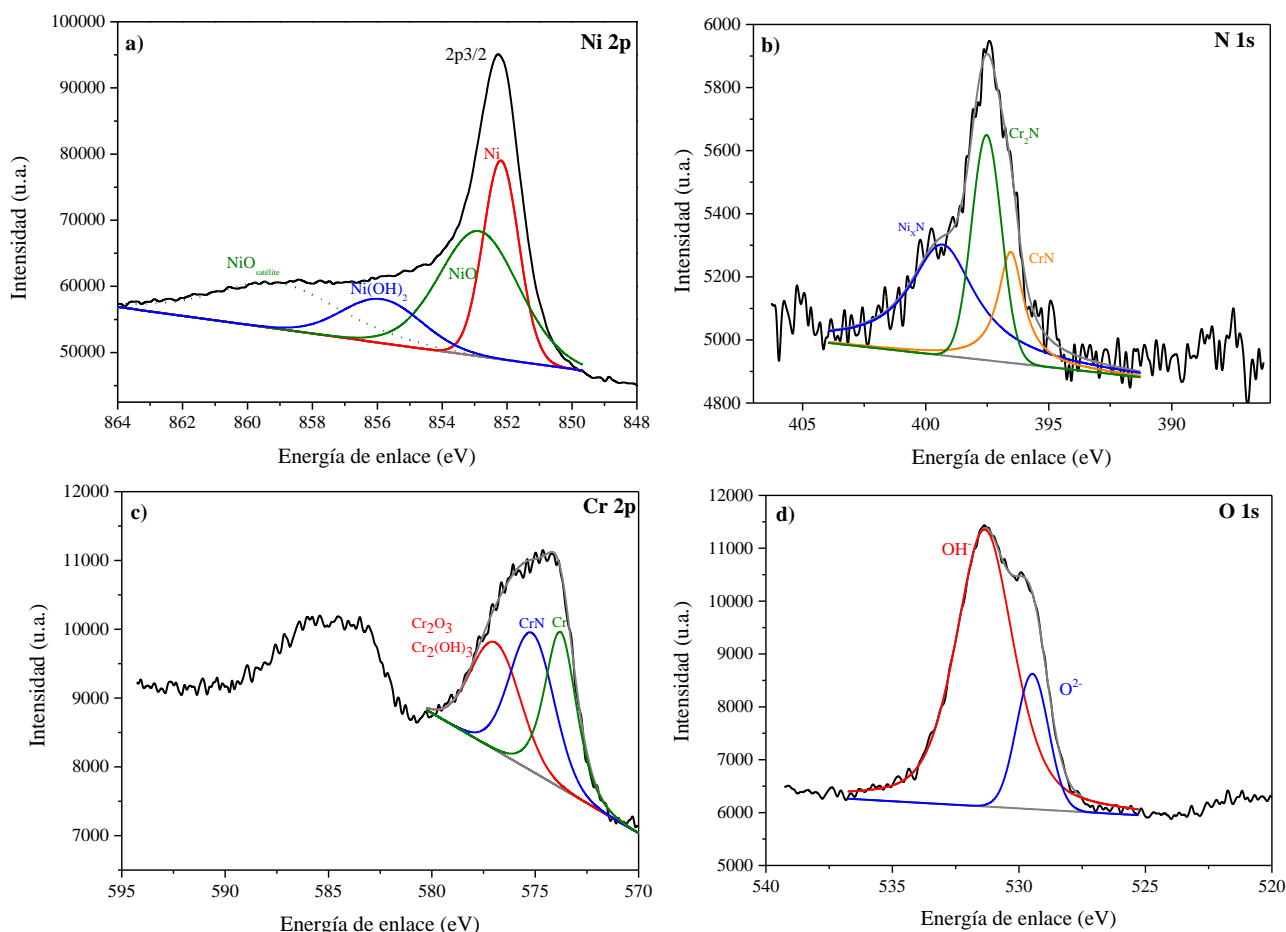


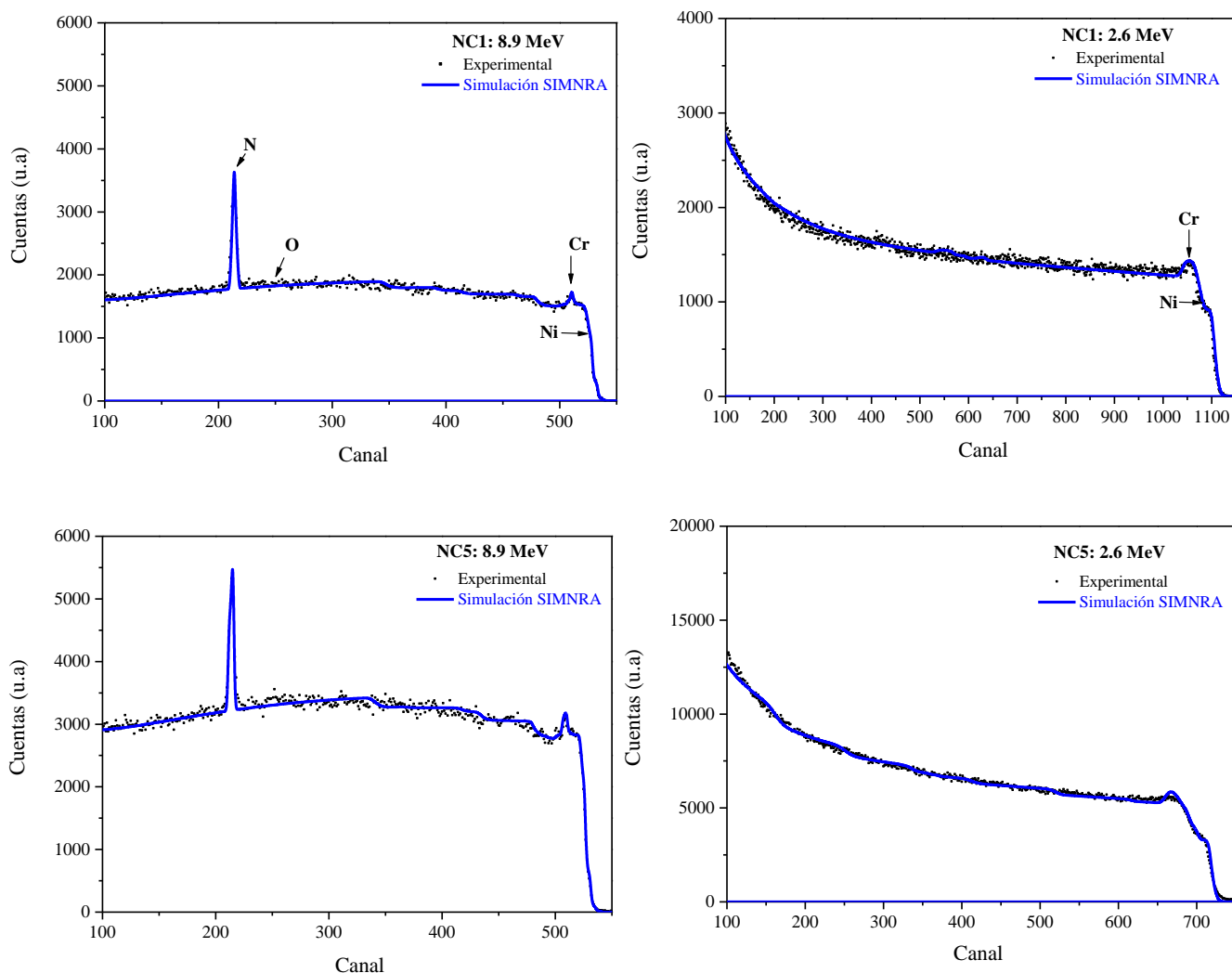
Figura 69. Ventanas de alta resolución tras 11 min de decapado con Ar de los elementos analizados en el Ni-EC co-implantado con Cr⁺/N⁺ a 30 KeV modificando el orden de los iones -muestra NC6- y sus correspondientes ajustes a) Ni 2p, b) N 1s; c) Cr 2p; d) O 1s.

El análisis mediante espectroscopia de dispersión Rutherford RBS de las muestras co-implantadas se realizó utilizando haces de partículas de He⁺⁺ y He⁺, ya que, para alcanzar las altas energías requeridas para la caracterización del nitrógeno, 8.9 MeV, la utilización de partículas de He⁺⁺ permite alcanzar el doble de energía para la misma diferencia de potencial aplicada. Mientras que las partículas He⁺ se emplearon para tomar los espectros a una energía de haz de 2.6 de MeV.

En la figura 70 se recogen las simulaciones realizadas a energías de 8.9 MeV y 2.6 MeV mediante el software SIMNRA para las diferentes condiciones de Ni-EC co-implantado con Cr⁺ y N⁺. Para todas las muestras co-implantadas, el mejor ajuste de los espectros de RBS se obtuvo simulando la superficie modificada por la implantación iónica, mediante cuatro capas de espesor y concentración variable teniendo en cuenta los elementos químicos presentes en cada una de ellas: nitrógeno, cromo, oxígeno y níquel, lo que conlleva una composición diferente en cada caso.

En todos los casos, en las simulaciones realizadas a 8.9 MeV, figura 70 -columna izquierda-, se obtienen dos picos localizados en los canales ~ 215 y ~ 508 correspondientes al nitrógeno y al cromo respectivamente, ajustando el níquel en superficie en el canal ~ 527 y el oxígeno en el canal ~ 254 . Se observa, que la intensidad del pico del nitrógeno (canal ~ 215) decrece al modificar la secuencia de implantación de iones, muestra NC6, mientras que la intensidad del pico correspondiente al cromo (canal ~ 508) se mantiene constante en todos los casos.

De la misma manera, las simulaciones realizadas a energías de 2.6 MeV, figura 70 columna derecha, presentan un hombro en el canal ~ 1094 que está asociado a la presencia de Ni en superficie y un pico localizado en el canal ~ 1050 correspondiente al cromo.



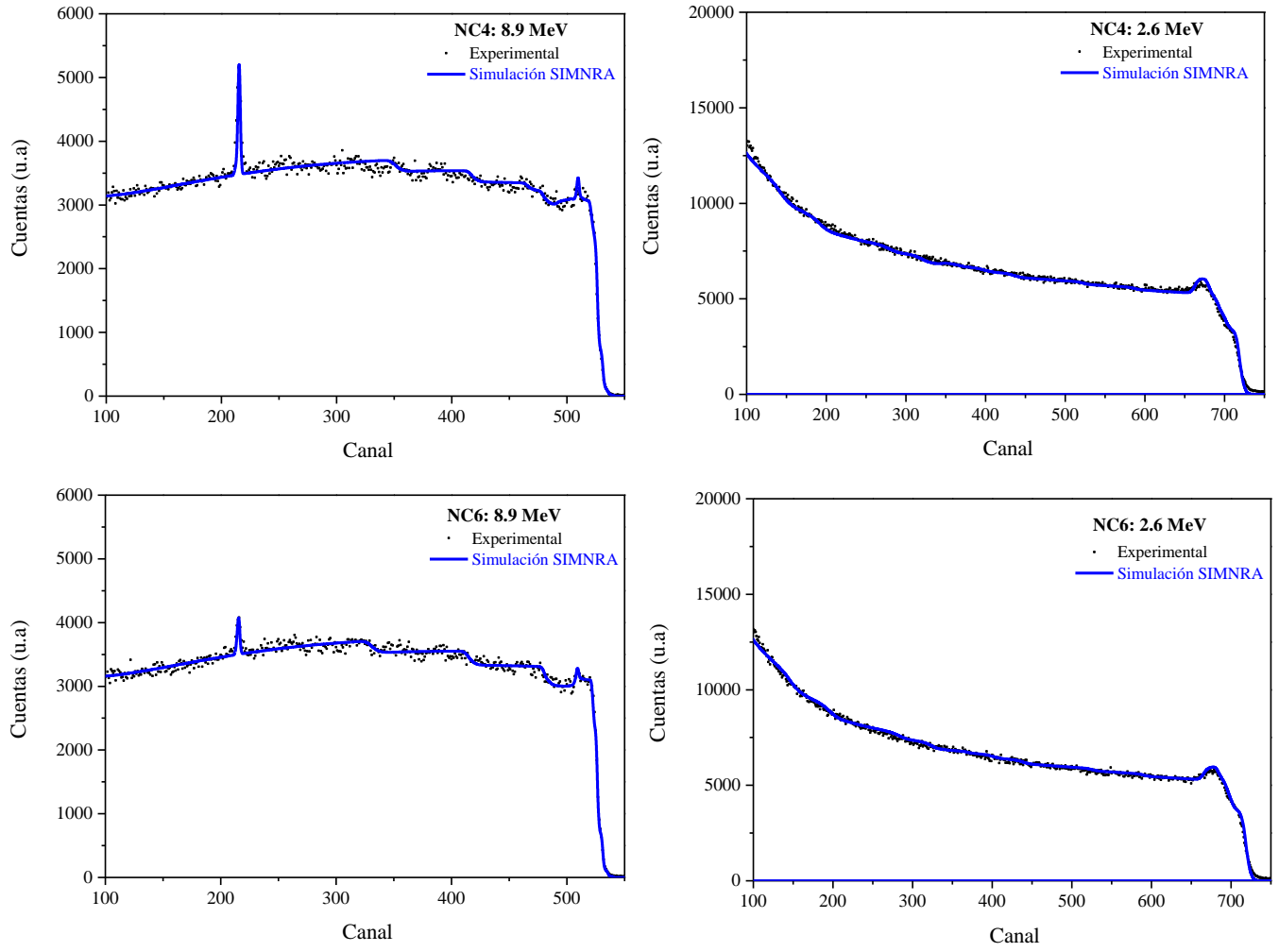


Figura 70. Espectros experimentales y simulaciones en SIMNRA de las muestras de Ni-EC co-implantados con Cr^{+}/N^{+} para las muestras NC1, NC5, NC4 y NC6 a energías de resonancia de RBS: izqda.) 8.9 MeV; dcha.) 2.6 MeV.

En la tabla XII se recogen los contenidos de Ni, O, Cr y N en % at., así como el espesor total para cada una de las capas, en at/cm², para las distintas muestras ensayadas.

Tabla XII. Composiciones y espesores de las muestras de Ni-EC co-implantado con Cr⁺/N⁺, muestras NC1, NC5, NC4 y NC6, obtenidas en la simulación del espectro de RBS.

		8.9 MeV					2.6 MeV				
		Espesor (10 ¹⁵ at/cm ²)	% at. Ni	% at. N	% at. Cr	% at. O	Espesor (10 ¹⁵ at/cm ²)	% at. Ni	% at. N	% at. Cr	% at. O
NC1	Capa 1	475	32.1	10.9	10.6	46.5	200	35.0	12.8	10.2	41.9
	Capa 2	150	31.2	11.6	16.8	40.4	400	43.2	29.1	25.8	1.9
	Capa 3	400	30.9	27.9	10.6	40.2	500	45.2	10.3	10.1	34.4
	Capa 4	550	45.8	10.2	5.3	38.7	100	40.6	10.1	0.9	48.4
NC5	Capa 1	100	20.9	9.1	25.1	44.9	450	34.6	9.1	10.2	30.8
	Capa 2	400	30.2	20.8	10.2	38.8	500	37.0	17.8	23.6	21.6
	Capa 3	600	40.9	11.3	11.1	36.8	600	35.1	11.3	9.1	44.6
	Capa 4	200	58.1	10.3	9.3	22.5	100	40.6	0.9	0.9	57.6
NC4	Capa 1	100	20.9	9.1	10.2	59.7	350	32.0	9.1	10.3	48.7
	Capa 2	200	30.2	24.2	24.6	20.9	550	41.0	17.2	23.8	17.9
	Capa 3	200	35.1	18.0	23.4	42.6	500	37.1	0.9	11.1	50.9
	Capa 4	700	40.6	0.9	0.9	57.6	100	40.6	0.9	0.9	57.6
NC6	Capa 1	100	40.9	7.9	10.9	40.2	250	30.9	9.1	10.3	49.8
	Capa 2	130	45.0	9.9	30.2	14.9	500	46.5	8.9	27.9	16.6
	Capa 3	500	46.0	2.5	2.4	49.1	520	37.1	5.1	9.1	48.7
	Capa 4	100	40.8	2.1	0.6	56.6	100	40.5	0.2	0.9	58.3

Debido a la complejidad de la composición en cada una de las capas obtenidas en la simulación del Ni-EC co-implantado con Cr⁺/N⁺ no es posible estimar la composición molecular media ni los porcentajes de cada uno de los compuestos presentes en cada una de ellas -CrN, Cr₂N, Ni_xN, NiO y Cr₂O₃- dado que no existe ningún elemento que pueda ser asignado únicamente a un sólo compuesto. De ahí que en la figura 71 se hayan representado los valores obtenidos en la tabla XII de la concentración de cromo y nitrógeno (% at.) en función de la profundidad (at/cm²).

Por otra parte, la estimación del nitrógeno y del cromo se ha realizado a partir de los espectros de RBS realizados con la energía de 8.9 MeV y 2.6 MeV, respectivamente ya que permiten una mejor resolución para cada elemento.

El contenido de nitrógeno obtenido a partir del espectro de RBS realizado a la energía de resonancia de este elemento, 8.9 Me, revela una variación en todo el espesor de la

zona tratada, que describe la misma tendencia que la observada en los análisis realizados por GDL (figuras 62 y 63). Es decir, el mayor contenido de nitrógeno (~30% at. N) lo presenta la muestra co-implantada a alta energía (70 KeV-muestra NC1) localizado a una mayor profundidad en comparación con las demás condiciones de co-implantación, figura 71. Por el contrario, la co-implantación realizada a baja energía (30 KeV-muestras NC4 y NC6) presenta un contenido en nitrógeno menor (~10-20% at. N) y localizado más superficialmente. Finalmente, en la muestra co-implantada con Cr^+/N^+ a 50 KeV (muestra NC5) el pico de máxima concentración de nitrógeno -20% at.- se describe en una profundidad intermedia.

Es decir, a medida que la energía de implantación de nitrógeno disminuye, el máximo de concentración de N se desplaza hacia la superficie de la muestra. Análogamente, se aprecia que el contenido de nitrógeno disminuye con la variación del orden de implantación.

Por otra parte, el contenido de cromo determinado a partir del espectro realizado a una energía de bombardeo de 2.6 MeV, presenta una mejor resolución para detectar el pico de máxima concentración de cromo que se localiza en una zona sub-superficial, segunda capa de la simulación; y cuya concentración máxima en dicha zona es del orden de ~23-28% at. concordando así con los valores obtenidos previamente en los perfiles de concentración de GDL.

La co-implantación realizada a menor energía y modificando el orden de los iones (30 KeV-muestra NC6,) presenta una mayor concentración de cromo en superficie. De la misma manera, se observa que la máxima concentración de cromo es desplazada hacia profundidades mayores para las muestras de Ni-EC co-implantadas a energías de 50 KeV y 30 KeV (muestras NC5 y NC6). Finalmente, es el Ni-EC co-implantado a 70 KeV -muestra NC1- la que presenta una máxima concentración de cromo a una profundidad intermedia.

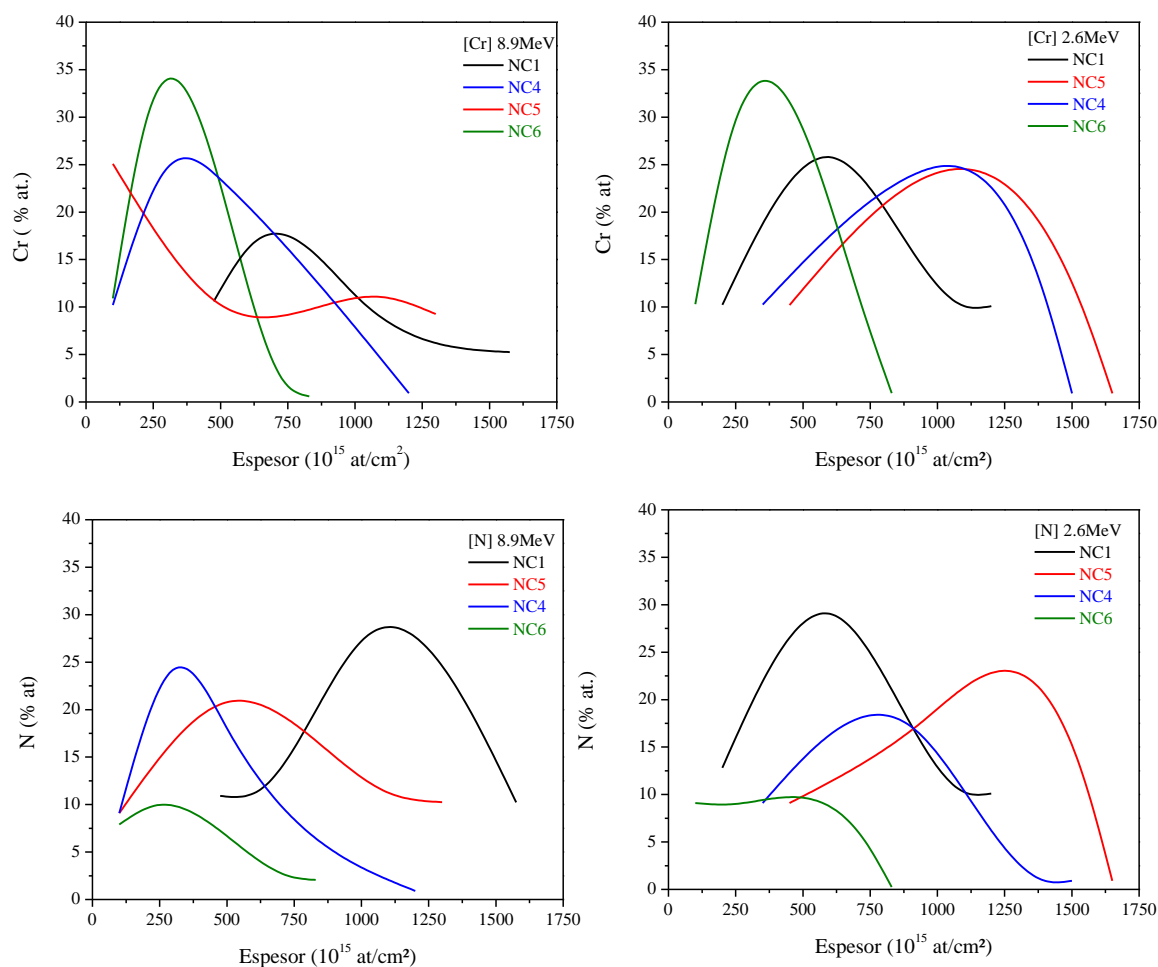


Figura 71. Perfil de composición obtenido a partir de RBS en las muestras de Ni-EC co-implantado con Cr⁺/N⁺: NC1, NC5, NC4 y NC6 a energías del haz de: izqda.) 8.9 MeV; dcha.) 2.6 MeV.

6.2. Comportamiento frente a la corrosión.

Una vez caracterizada la microestructura del Ni-EC sin implantar e implantado con Cr⁺ y/o N⁺, se procedió a evaluar la resistencia frente a la corrosión en las soluciones que simulan las condiciones de trabajo del Ni-EC en los procesos de micro-estampación, micro-impresión y micro-grabado. Para ello se han realizado curvas de polarización para determinar la estabilidad química y la cinética de corrosión. Por otra parte, se estudiaron mediante la voltametría cíclica los procesos redox que tienen lugar en las superficies determinando las especies formadas en cada una de las soluciones empleadas.

6.2.1. Caracterización electroquímica mediante curvas de polarización potenciodinámicas.

El comportamiento frente a la corrosión de las muestras de Ni-EC implantadas se ha evaluado en disoluciones de NaCl 0.03M: neutras; ácidas -pH 5- para simular la acidez de las tintas empleadas en los procesos de impresión; y alcalinas -pH 12- para modelizar la alcalinidad de los medios empleados en los procesos de micro-grabado y micro-estampación.

Curvas de polarización del Ni-EC y Ni-EC implantado con Cr⁺.

En las siguientes figuras, figura 72, 73 y 75, se comparan las curvas de polarización correspondientes a las muestras implantadas con Cr⁺ con las del Ni-EC sin implantar, obtenidas en las disoluciones de NaCl 0.03M con pH neutro, ácido y alcalino, respectivamente. En dichas figuras se aprecia que, en todos los casos, las curvas de polarización describen una rama anódica pseudo-pasiva, análoga a la descrita por el Ni-EC de referencia en los tres medios.

No obstante, pese a esta similitud en el comportamiento, se pueden distinguir algunas diferencias en los principales parámetros electroquímicos dependiendo de las condiciones de implantación empleadas dado que estas influyen en la estructura y en la distribución de elementos en superficie los cuáles repercuten a su vez en la resistencia a la corrosión en comparación con el material sin tratar.

Medios neutros.

En medios neutros, figura 72, la implantación de cromo realizada a 150 KeV, y diferentes dosis, muestras C4, C1 y C3, presenta un desplazamiento en sentido catódico del potencial de corrosión y un desplazamiento de la densidad de corriente de pasivación hacia valores mayores, $\sim 10^{-6}$ A/cm² respecto del Ni-EC. Para estas condiciones de energía y dosis de implantación el tratamiento tiene un papel relevante en el comportamiento frente a la corrosión del Ni-EC. Las curvas revelan un ligero empeoramiento de la resistencia a la corrosión respecto del Ni-EC sin tratar, disminuyendo su propiedad barrera.

La menor resistencia a la corrosión de las muestras implantadas con cromo a 150 KeV, parece estar relacionada con un menor contenido de cromo incorporado en las muestras tratadas. El menor contenido de cromo incorporado en la superficie del Ni-EC (figura

48) no es suficiente como para promover la formación de una capa de óxido de cromo de carácter protector. En cambio, la implantación iónica de cromo en condiciones de saturación a 140 KeV, muestra C5, presenta un comportamiento pasivo análogo al Ni-EC obteniendo una densidad de corriente de pasivación, i_{pass} , del mismo orden que el Ni-EC sin tratar -10^{-7} A/cm²- y una resistencia al ataque localizado ligeramente mayor. Esta mejora se manifiesta por un desplazamiento del potencial de picadura hacia valores más nobles, de ~40 mV, respecto del Ni-EC sin tratar. Por otra parte, el potencial de corrosión, E_{corr} , se mantiene en valores análogos a los del Ni-EC, indicando que no se produce un cambio en su tendencia a la oxidación, como sí sucedía en las otras condiciones de implantación, que mostraban una disminución del E_{corr} y, por tanto, una activación de la superficie.

Esta mejora en la resistencia a la corrosión observada en la muestra C5, se corresponde con las condiciones de implantación que conducen a un mayor contenido de cromo incorporado, determinado por GDL -35% at. Cr- y cuyo espectro de XPS apuntaba a una importante contribución de la presencia de óxido/ hidróxido de Cr₂O₃ y/o Cr(OH)₃ en su superficie.

Estas mejoras en el comportamiento frente a la corrosión del Ni se asocian por tanto a un cambio en la composición del óxido nativo del Ni-EC. Mientras que el níquel presenta una capa superficial de NiO, la implantación de cromo da lugar a una matriz de níquel supersaturada en cromo que promueve la formación de un óxido/hidróxido de cromo que refuerza el carácter protector de la capa pasiva presente en la superficie del níquel mejorando su resistencia a la corrosión [14, 137, 138].

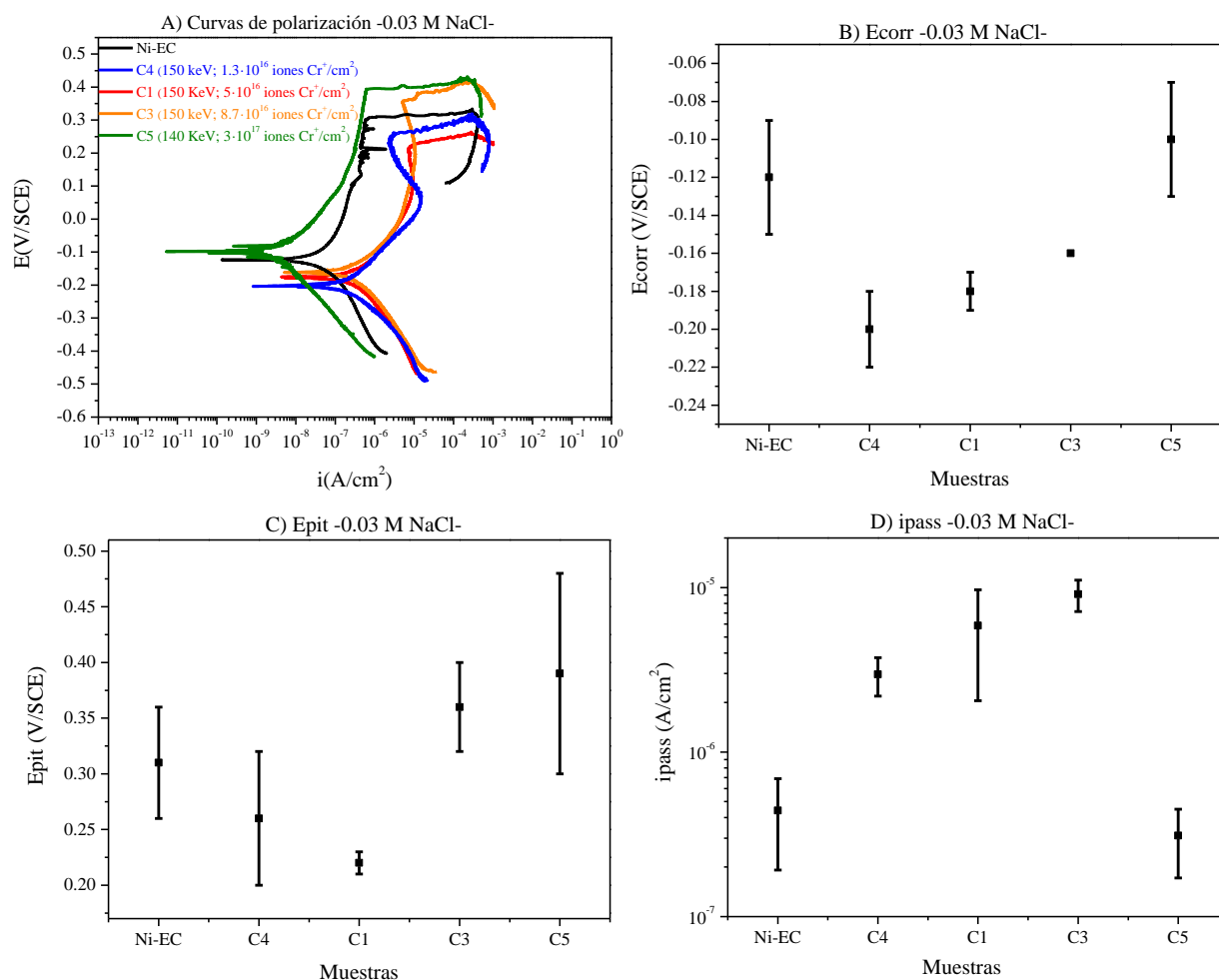


Figura 72. Ni-EC implantado con Cr⁺ en medios neutros: a) curvas de polarización; b) potencial de corrosión; c) potencial de picadura; d) densidad de corriente de pasivación.

Groseeau-Poussard et al. [15], observaron una disminución de hasta dos órdenes de magnitud en la densidad de corriente de pasivación del níquel en muestras implantadas con cromo a una energía de 60 KeV y dosis de $4 \cdot 10^{16}$ Cr⁺/cm², además de una mayor resistencia al ataque por picaduras. Estos autores indicaban que, como resultado de la implantación iónica, la cinética de pasivación aumenta en el níquel implantado con cromo en comparación con el níquel sin tratar. Además, en dicho trabajo, estos autores, confirmaron mediante XPS que dichas mejoras estaban relacionadas con la formación de óxidos e hidróxidos de cromo en superficie. Concretamente, determinaron la presencia de Cr₂O₃, CrO₂ y Cr(OH)₃, llegando incluso a establecer que el hidróxido de cromo era el responsable de la disminución de la densidad de corriente de pasivación obtenida en el Ni implantado con este elemento.

Análogamente, Leroy et al. [14], utilizando la espectroscopia de impedancia electroquímica, establecieron el mecanismo de corrosión del níquel puro, Ni-EC sin

implantar e implantado con cromo. Estos autores estudiaron el carácter protector de las capas de óxidos nativos que se forman en el Ni y Ni-EC. Dichos autores observaron que mientras el níquel presentaba dos constantes de tiempo, que indicaban que la capa pasiva no recubre totalmente la superficie del metal; el níquel depositado electroquímicamente presentaba únicamente una constante de tiempo mostrando una mayor eficiencia protectora de su capa pasiva. No obstante, en dicho trabajo el mejor comportamiento lo observaron para las muestras de Ni-EC tratadas con implantación iónica. Concretamente, indicaban que las muestras de Ni-EC implantadas con cromo, cobre y/o argón, a energías de 60 KeV, mostraban un espectro de impedancias constituido por una única constante de tiempo asociada a un comportamiento resistivo caracterizado por una resistencia de polarización $-R_p$ mayor. Estos autores concluían que la implantación de iones Cr, Cu, Ar es capaz de promover la densificación de la capa nativa de óxido de níquel, disminuyendo su heterogeneidad como resultado del efecto balístico producido por la implantación. Por otra parte, observaron también que el tipo de ión implantado tenía un papel muy relevante, concluyendo que la mayor resistencia a la corrosión se obtenía en las muestras implantadas con cromo, debido precisamente a la formación de óxido/hidróxido de cromo, Cr_2O_3 y $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Análogamente, Girault et al. [46], indicaron que la presencia de estos óxidos e hidróxidos de cromo $-\text{Cr}_2\text{O}_3$, CrO_2 y $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -, son los responsables de la mejora del carácter protector de la capa pasiva del níquel ya que se trata de óxidos más estables y menos solubles que los óxidos de níquel. Finalmente, en esta misma línea, Rangel et al, [133] observaron que las mejoras en la resistencia al ataque localizado del aluminio implantado con cromo a 150 KeV empleando dosis de $5 \cdot 10^{16}$, $1 \cdot 10^{17}$ y $2 \cdot 10^{17}$ iones Cr^+/cm^2 , en 0.5 M de NaCl, se debía a la formación de una capa de Cr_2O_3 . Estos autores identificaban específicamente que la presencia del óxido de cromo era el responsable del aumento de la resistencia al ataque localizado.

Estas mejoras en la resistencia a la corrosión en medios neutros obtenidas por la implantación de cromo no se restringen exclusivamente al níquel. La bibliografía es extensa en describir las importantes mejoras en la resistencia a la corrosión en aceros al carbono, inoxidables, etc. Por ejemplo, la implantación de cromo a 60 KeV y a dosis de $8 \cdot 10^{15}$ iones Cr^+/cm^2 en acero al carbono Q215B, promueve la pasividad y aumenta la resistencia a la corrosión por picaduras en soluciones con un amplio rango de concentraciones de cloruros -0.035 - 3.5% de NaCl-. La formación de óxidos de cromo

que son termodinámicamente estables, Cr_2O_3 , actúa, según estos autores, como barrera reduciendo el contacto entre la matriz metálica y el medio agresivo [48]. La implantación de Cr^+ a energías de 150 KeV y a dosis de $1 \cdot 10^{17}$ iones/ cm^2 sobre aleaciones de base hierro promueve un aumento en la resistencia al ataque localizado que se manifiesta por el desplazamiento del potencial de picadura hacia valores más nobles debido a la formación superficial de óxido cromo (Cr_2O_3) que dota de pasividad al material [137].

Por su parte, Mello et. al., [139] observaron también una disminución en la densidad de corriente de pasivación, de alrededor de dos órdenes de magnitud, y un desplazamiento hacia valores más nobles en los potenciales de corrosión en medios de 3.5% de NaCl que asociaban a la formación de una capa pasiva, cuando trataban el acero SAE 1070 mediante implantación iónica de cromo por inmersión en plasma (PIIID).

Finalmente, el comportamiento frente a la corrosión localizada en aceros inoxidable tipo AISI 304 mejoraba también cuando eran sometidos a tratamientos de implantación iónica con Cr^+ . En este caso, la corrosión por picaduras se inicia en los defectos presentes en la superficie tales como inclusiones no metálicas, límites de grano o precipitados que provocan daños en la capa pasiva superficial. La implantación de iones de cromo en la matriz metálica disminuye la presencia de heterogeneidades dotando al material de una pasividad mayor [140].

Disoluciones ácidas.

En medios ácidos, figura 73, las dosis intermedias de cromo implantadas a energía de 150 KeV- muestras C1 y C3 - promueven notables aumentos en la densidad de corriente de un orden de magnitud respecto del Ni-EC sin tratar, situándose en valores del orden de 10^{-5} A/ cm^2 . Mientras que la dosis baja, muestra C4, apenas presenta cambios respecto del comportamiento pasivo del material de referencia.

Por el contrario, y al igual que sucedía en medios neutros, la implantación iónica de cromo sobre Ni-EC en condiciones de saturación a 140 KeV, muestra C5, presenta un comportamiento pasivo análogo al Ni-EC de referencia. Es decir, en medios ácidos, para esta muestra, la densidad de corriente de pasivación es del orden de 10^{-7} A/ cm^2 , y el potencial de picadura se desplaza hacia valores más nobles. Este desplazamiento es mayor, ~ 90 mV, al registrado en el medio neutro. Como consecuencia, la muestra C5, implantada en estas condiciones presenta una mayor resistencia al ataque localizado que

el Ni-EC sin tratar debido a la mayor incorporación de cromo en los primeros 50 nm de profundidad, figura 48, que promueve la formación de Cr_2O_3 y $\text{Cr}(\text{OH})_3$ según revelaron los análisis realizados por XPS y RBS (figuras 50 y 51).

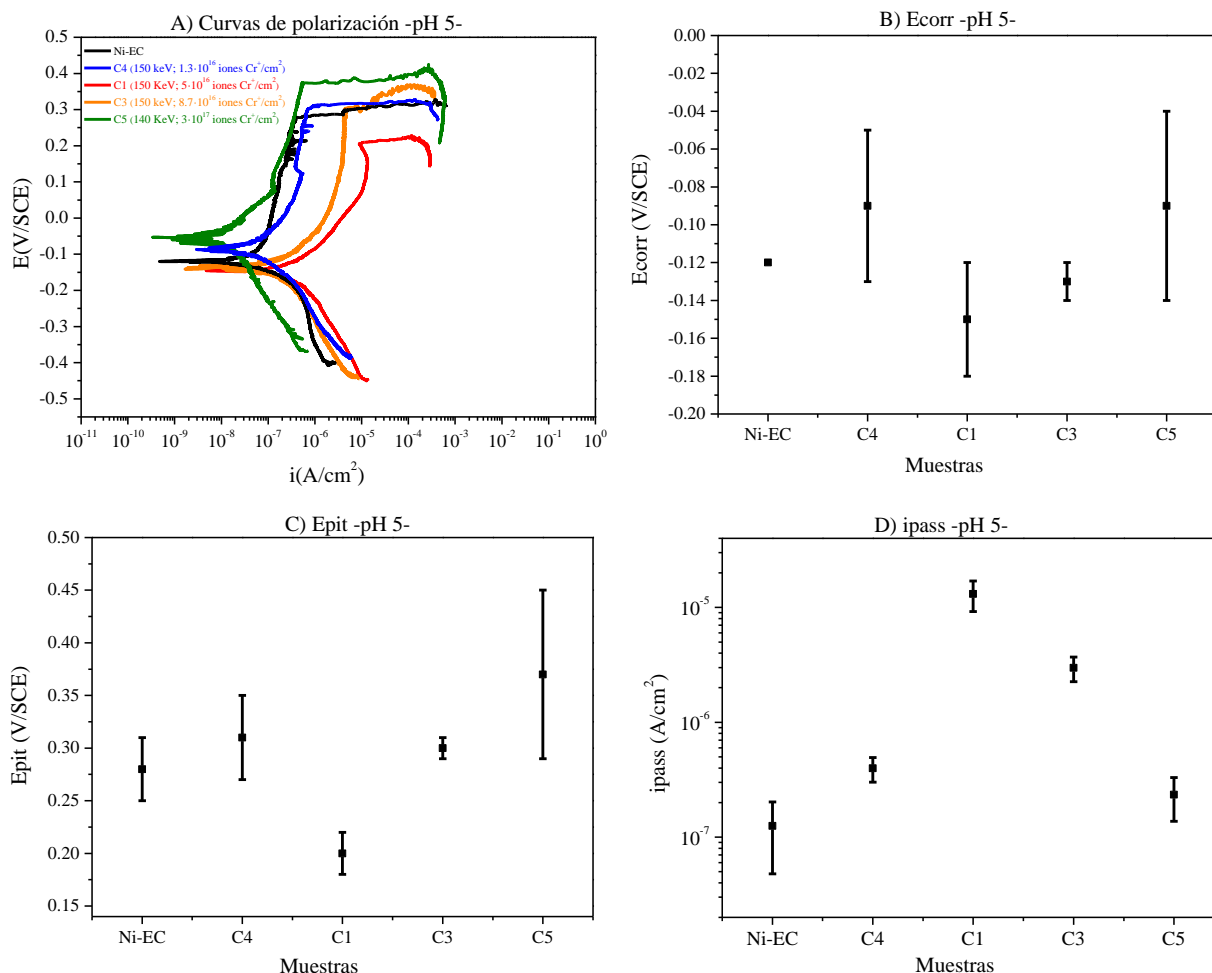


Figura 73. Ni-EC implantado con Cr^+ en medios ácidos: a) curvas de polarización; b) potencial de corrosión; c) potencial de picadura; d) densidad de corriente de pasivación.

Aunque en medios neutros, la implantación de cromo sobre Ni-EC realizada en condiciones de saturación apenas presentaba cambios en la resistencia a la corrosión, en medios ácidos sí se observa una ligera mejora en la resistencia frente a la corrosión, disminuyendo aún más la susceptibilidad al ataque localizado en comparación con el Ni-EC sin tratar. Esta mejora en medios ácidos es consecuencia de la mayor estabilidad química que presentan estos óxidos/hidróxidos de cromo, en este rango de pH, en comparación con los óxidos/hidróxidos de níquel, figura 74. En el diagrama de Pourbaix recogido en dicha figura, se compara la estabilidad termodinámica de los óxidos de cromo frente a los del níquel. Mientras que los óxidos de Ni se disuelven en

pH ácidos bajo determinadas condiciones de potencial, los de cromo son estables en un rango de pH ligeramente mayor [22].

En este sentido, la presencia de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Cr_2O_3 , NiO y $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en la muestra C5, se confirmó mediante el análisis por XPS (figuras 50) indicando que es la presencia de estos óxidos/hidróxidos de cromo, los responsables de la mejora de la resistencia a la corrosión del Ni-EC.

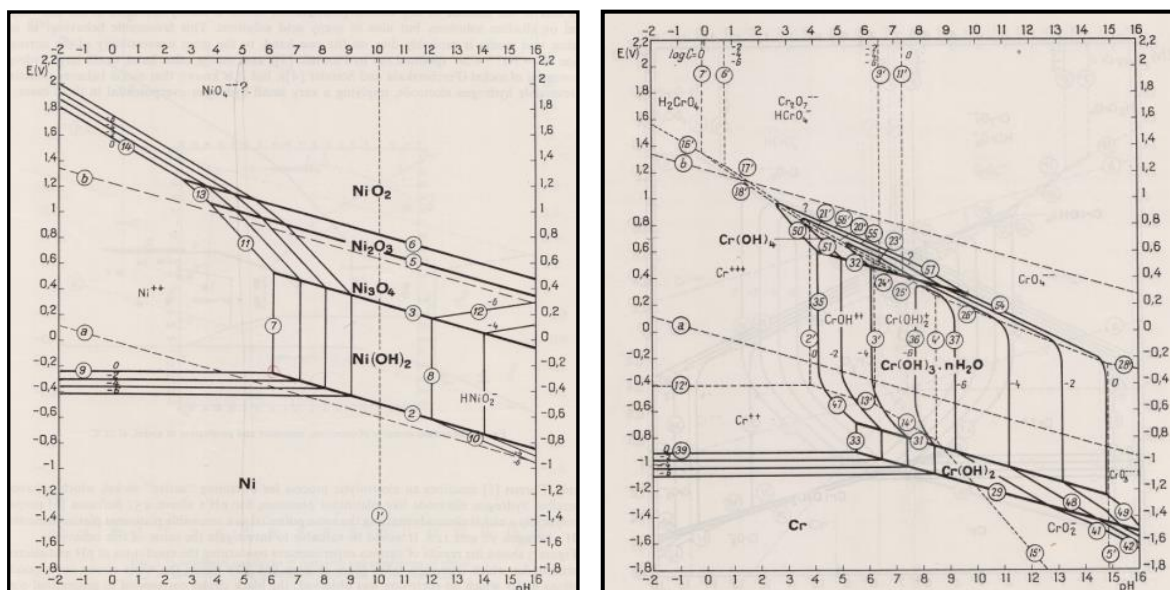


Figura 74. Diagrama de equilibrio -Pourbaix- para: izqda.) níquel puro-agua; dcha.) sistema cromo-agua a 25 °C en soluciones que contienen cloro.

Estos resultados concuerdan con los trabajos publicados por diversos autores. La formación de la capa pasiva de cromo constituida por $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y Cr_2O_3 se ha identificado como el factor responsable de la disminución de la densidad de corriente de corrosión y el aumento del potencial de picadura hacia valores más nobles, en medios ácidos, en muestras implantadas en condiciones de saturación [127]. En sustratos de aluminio, la implantación de Cr^+ a energías de 150 KeV y dosis variables -de $5 \cdot 10^{16}$, $1 \cdot 10^{17}$ y $2 \cdot 10^{17}$ iones Cr^+/cm^2 - promueve un aumento de la resistencia a la corrosión por picaduras, en todos los casos, como resultado de la formación de óxidos de cromo [133]. En aleaciones de base circonio, la implantación de cromo, a energías de 40 KeV y dosis de $1 \cdot 10^{16}$, $5 \cdot 10^{16}$ y $1 \cdot 10^{17}$ iones Cr^+/cm^2 , resulta en una disminución de la densidad de corriente de pasivación en disoluciones de H_2SO_4 0.5M y 1N [50, 51]. En este caso, los autores indicaban que la mayor disminución de la velocidad de corrosión se obtenía para la dosis de Cr^+ de $5 \cdot 10^{16}$ iones $/\text{cm}^2$, la cual promovía la formación de una capa de Cr_2O_3 , de estructura policristalina que ejercía un efecto barrera frente el

medio agresivo. Mientras que las otras dosis empleadas por los autores promovían un cierto grado de amorfización [50].

Los resultados obtenidos en el presente trabajo, en general, son consistentes con los resultados recogidos en la bibliografía. El desplazamiento del potencial de picadura hacia valores más nobles, y por consiguiente la mejora de la resistencia al ataque localizado resulta de la formación del óxido Cr_2O_3 que está presente en la superficie en una mayor proporción (~71%) que los hidróxidos de cromo $\text{Cr}(\text{OH})_3$, (~14 %) según los análisis realizados por XPS (figura 50). Análogamente, la disminución de la densidad de corriente de pasivación, resultado de la mejora de las propiedades barrera, parece estar asociada a la presencia de los dos tipos de óxidos/hidróxidos de cromo, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y/o Cr_2O_3 , formados durante la implantación iónica.

Sin embargo, en el presente trabajo se observa que para energías de 150 KeV, no se obtienen mejoras significativas en el comportamiento frente a la corrosión, aun cuando la fluencia (dosis) es elevada. En estos casos, la densidad de corriente de pasivación aumenta hasta un orden de magnitud mayor. Este resultado parece indicar que la dosis de implantación utilizada no es suficiente como para conseguir el estado de saturación de cromo en la superficie del níquel y formar la capa de óxido/hidróxido de cromo que refuerza la resistencia a la corrosión del Ni-EC.

Por el contrario, la implantación realizada a 140 KeV, que emplea una dosis alta de cromo, sí promueve una ligera mejora en el comportamiento frente a la corrosión. En este caso la densidad de corriente de pasivación es del mismo orden que el del Ni-EC sin tratar y la resistencia al ataque localizado aumenta. Los análisis realizaron revelaron que la incorporación de cromo en esas condiciones modificaba la capa de óxido de níquel promoviendo la formación de óxidos de cromo de tipo $-\text{Cr}_2\text{O}_3$ y/o $\text{Cr}(\text{OH})_3$, de carácter protector que mejoran el comportamiento frente a la corrosión en estos medios [15]. Según los resultados obtenidos previamente en el análisis XPS, la implantación de Ni-EC con cromo en condiciones de saturación da lugar a una mayor proporción de óxidos $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ que hidróxidos $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Cr}(\text{OH})_3$, por lo que en el presente caso, las mejoras principalmente se asocian a una disminución de la susceptibilidad al ataque localizado.

Disoluciones alcalinas.

Finalmente, la figura 75 muestra el comportamiento frente a la corrosión de las muestras de Ni-EC implantadas con Cr^+ en medios alcalinos. En todos los casos, las muestras implantadas presentan un comportamiento similar al del Ni-EC sin tratar. Ello es debido a que tanto los óxidos de níquel como los de cromo, que constituyen la capa pasiva, son estables a pH alcalinos comprendidos entre 8 y 12, figura 74, y por tanto no es posible establecer diferencias significativas en este tipo de medios asociadas a las condiciones de implantación empleadas.

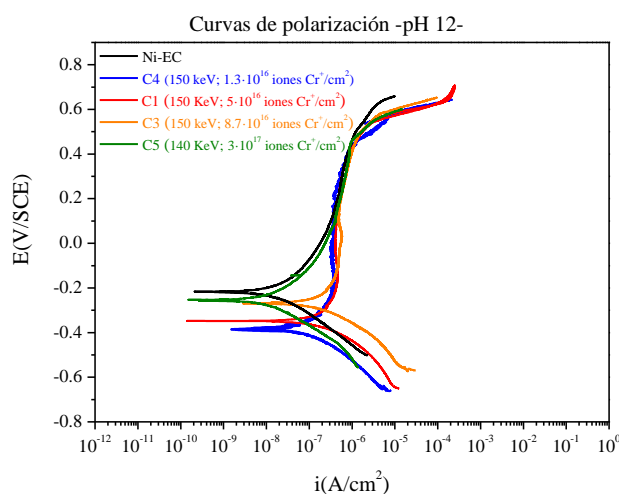


Figura 75. Curvas de polarización en medios alcalinos para las muestras de Ni-EC implantadas con Cr^+ .

Curvas de polarización del Ni-EC y Ni-EC implantado con N^+ .

Medios neutros.

La evaluación de las muestras implantadas con N^+ a energía de 70 KeV (muestras N1, N2 y N3), figura 76, revelan en general un empeoramiento del comportamiento frente a la corrosión respecto al Ni-EC sin tratar. Este empeoramiento se manifiesta por el aumento de la densidad de corriente con la dosis de implantación de nitrógeno, que llega incluso a describir un cambio en el control del proceso corrosivo del sistema, pasando de un comportamiento pseudo-pasivo a un comportamiento controlado por activación para la muestra implantada con la mayor dosis de N^+ , $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 , muestra N1.

Las muestras N2 y N3 (a 70 KeV y disminuyendo la dosis de nitrógeno) presentan todavía un comportamiento pseudo-pasivo, pero a medida que aumenta la dosis de nitrógeno, aumenta la susceptibilidad al ataque localizado. Este comportamiento se

manifiesta en una menor longitud del tramo pasivo resultado del desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores más nobles y del potencial de picadura en sentido contrario.

Por otro lado, la implantación de nitrógeno a energías de 30 KeV y a altas dosis de implantación, muestra N4, cambia el comportamiento frente a la corrosión respecto a la implantación de nitrógeno realizada a la misma dosis, pero a energías de 70 KeV -muestra N1-. La densidad de corriente de pasivación disminuye, y el comportamiento pasivo se mantiene dada la menor incorporación de nitrógeno, 7% at., determinada por los distintos análisis realizados -análisis GDL (figuras 53, 54); análisis XPS (figuras 56, 57)-. La presencia de nitrógeno en forma de nitruros de níquel, Ni_3N y Ni_4N obtenida en los difractogramas de rayos X (figura 55), parece ser la responsable del aumento de la susceptibilidad al ataque localizado de todas estas muestras implantadas con nitrógeno. La muestra N1, que presentaba la mayor la concentración de nitruros de níquel, Ni_xN , es la que presenta un comportamiento más activo, con una disminución de la pendiente de la rama anódica y del potencial de picadura.

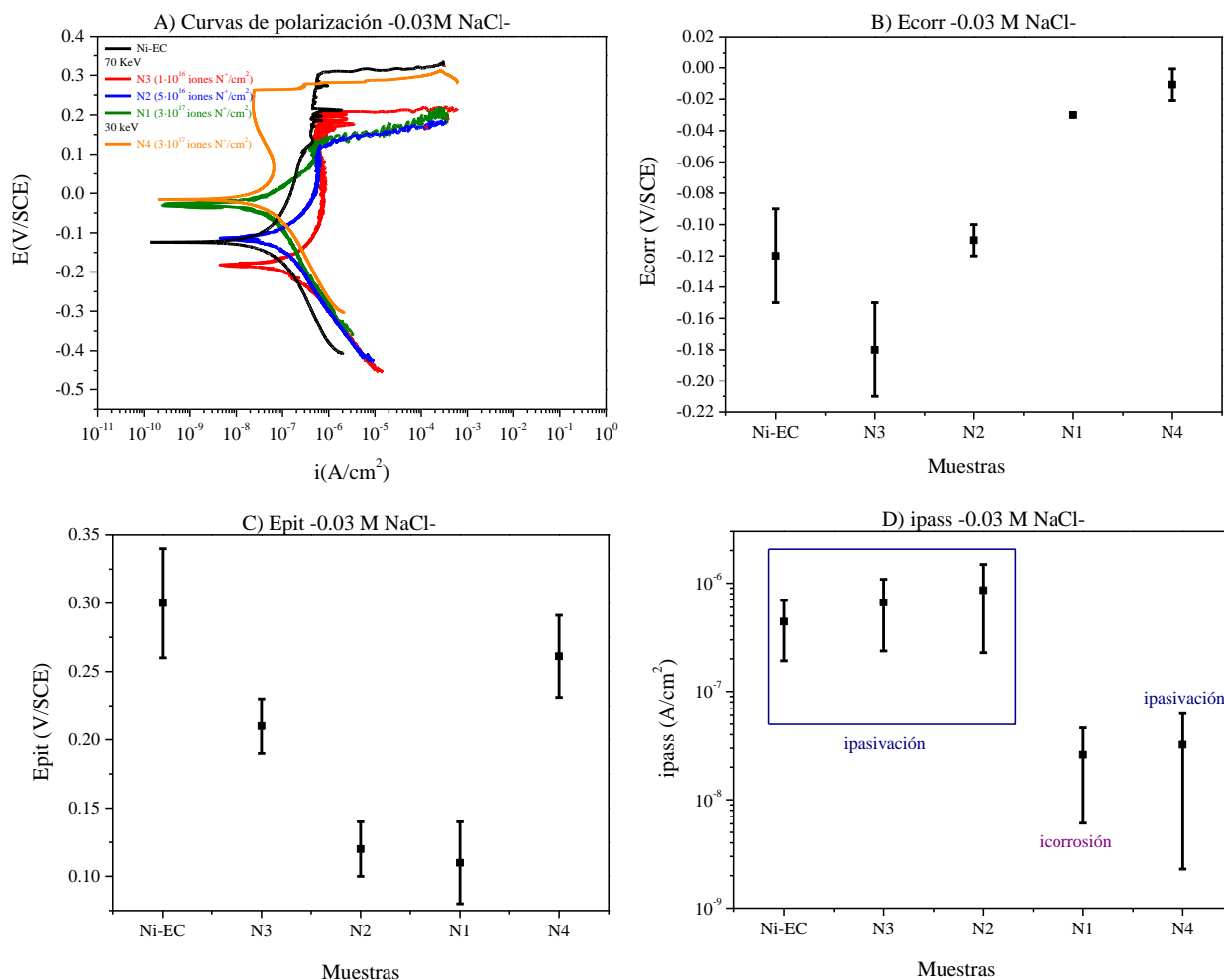


Figura 76. Ni-EC implantado con N^+ en medios neutros: a) curvas de polarización; b) potencial de corrosión; c) potencial de picadura; d) densidad de corriente de pasivación.

Estos resultados sugieren que las especies nitruradas $-Ni_3N$ y Ni_4N - presentes a altas dosis de implantación de N^+ son las responsables del empeoramiento de la resistencia al ataque localizado. La presencia de nitruros aumenta la heterogeneidad de la capa pasiva de óxido de níquel creando defectos que pueden actuar como sitio de nucleación preferente de picaduras. Este mismo comportamiento se ha descrito en aleaciones de titanio [43], en aceros [141], y aleaciones de magnesio [142] implantadas con altas dosis de nitrógeno. En todos estos casos los cambios microestructurales son los responsables de alterar la capa pasiva promoviendo un empeoramiento de la resistencia a la corrosión, como consecuencia tanto de su adelgazamiento, como de la aparición de tensiones en la red debido al bombardeo iónico.

Disoluciones ácidas.

El comportamiento frente a la corrosión, en medios ácidos, del Ni-EC implantado con N^+ es similar al obtenido en medios neutros, figura 77, aunque, en todos los casos, las densidades de corriente de corrosión y de pasivación obtenidas son mayores que las descritas en medios neutros.

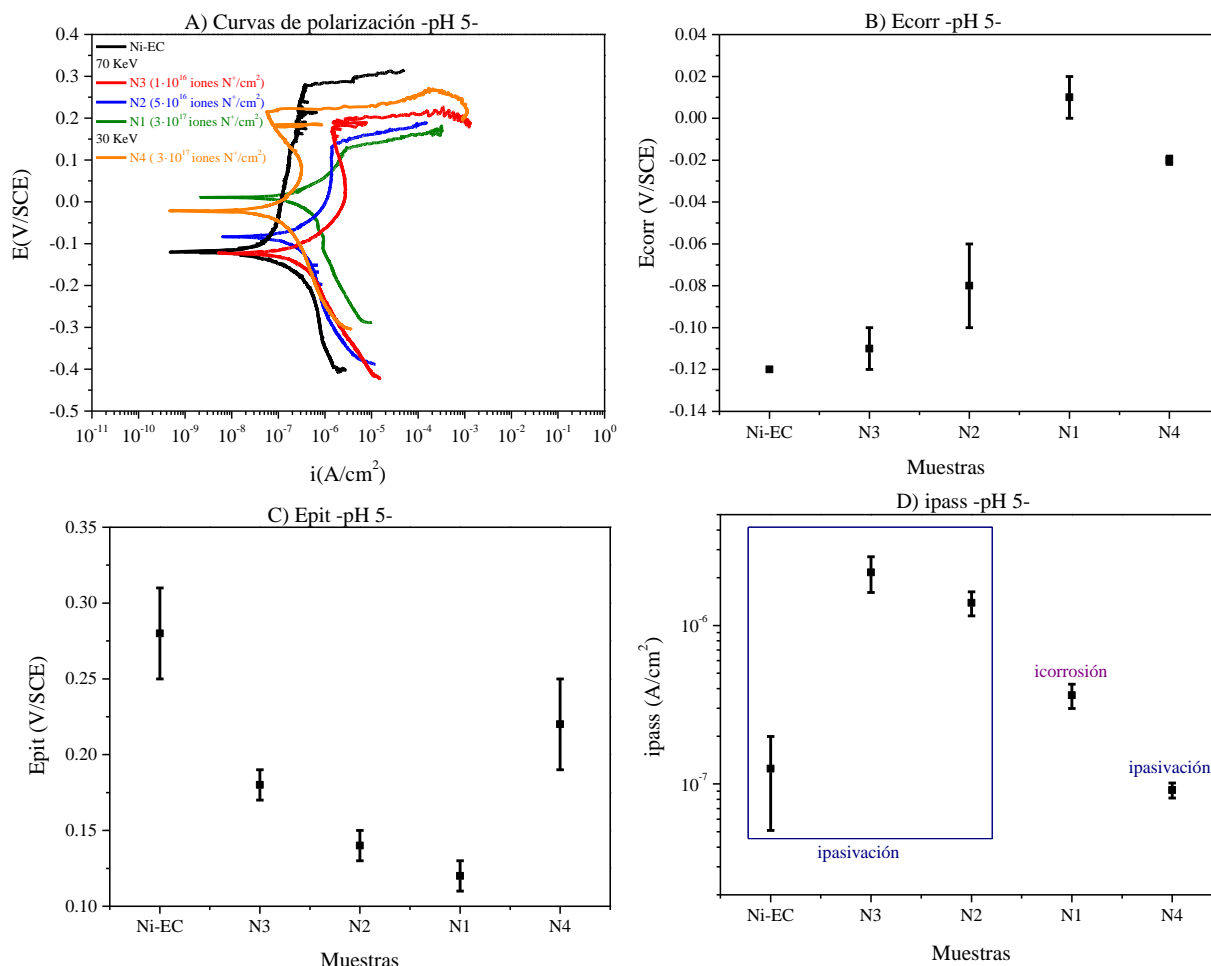


Figura 77. Ni-EC implantado con N^+ en medios ácidos: a) curvas de polarización; b) potencial de corrosión; c) potencial de picadura; d) densidad de corriente de pasivación.

En medios que contienen cloruros, neutros y ácidos, se ha descrito que la implantación de nitrógeno realizada a energías de 40 y 80 KeV y dosis de $2 \cdot 10^{16}$ y $2 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 sobre acero inoxidable AISI 304 no promueve una mejora en el comportamiento frente a la corrosión en medios ácidos si no se realiza un pulido electrolítico previo a la implantación o un post tratamiento de disolución tras la implantación. La razón de la disminución de la resistencia a la corrosión por picaduras en ausencia de dichos tratamientos se asocia a la formación de los nitruros. Concretamente, se considera que el exceso de nitrógeno incorporado promueve la

formación de nitruros de cromo en las zonas más externas, reduciendo el contenido de cromo disponible para formar la capa pasiva, originando la formación de zonas de distinta naturaleza electroquímica [140].

Por otra parte, Q. Wang et al., [143] observaron que el comportamiento frente a la corrosión en medios ácidos de circaloy-4 implantado con N^+ a 300 KeV, y dosis de implantación comprendidas entre $4 \cdot 10^{14}$ y $5 \cdot 10^{16}$ iones N^+/cm^2 dependía íntimamente de dos efectos. Por un lado, la amorfización de la superficie mejoraba la resistencia a la corrosión; pero, por otro, el daño producido por el bombardeo iónico podía promover una activación de la superficie con el consiguiente aumento de la densidad de corriente de pasividad. Los autores indicaban que mientras el efecto de la amorfización predomina en dosis bajas y medias, alcanzado una amorfización completa para dosis del orden $1 \cdot 10^{16}$ iones N^+/cm^2 ; la utilización de dosis mayores ya no promueve mejoras en la resistencia a la corrosión. La razón de dicho comportamiento, es que para dosis superiores a una cierta dosis, el nivel de daño en la red es tan elevado que tiene efectos perniciosos en la resistencia a la corrosión e identificaron que este valor umbral para el circaloy-4 es una dosis de $5 \cdot 10^{16}$ iones N^+/cm^2 , valor a partir del cual el daño ocasionado por el bombardeo iónico es capaz de activar su superficie.

Un comportamiento frente a la corrosión análogo ha sido descrito por Krupa et al., [43] para la aleación de titanio OT-4-0 implantada con nitrógeno a 50 KeV y dosis comprendidas entre $1 \cdot 10^{17}$ y $6 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 . Estos autores observaron que la resistencia a la corrosión dependía del tamaño y de la distribución de los nitruros de titanio formados. Mientras que, a dosis de implantación bajas, los nitruros formaban una capa uniforme y coherente con la matriz que mejoraba la resistencia a la corrosión; a dosis altas, $6 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 , la resistencia a la corrosión empeoraba como consecuencia de la formación de nitruros no uniformes, que no son coherentes con la red de la matriz aumentando su heterogeneidad superficial.

Disoluciones alcalinas.

Finalmente, y al igual que sucedía con la implantación con Cr^+ , la evaluación del comportamiento frente a la corrosión en medios alcalinos de las muestras de Ni-EC implantadas con N^+ , figura 78, no presentan diferencias significativas en el comportamiento respecto del Ni-EC sin tratar. De manera que la estabilidad del Ni-EC en medios alcalinos no permite distinguir diferencias en el comportamiento de las muestras [22].

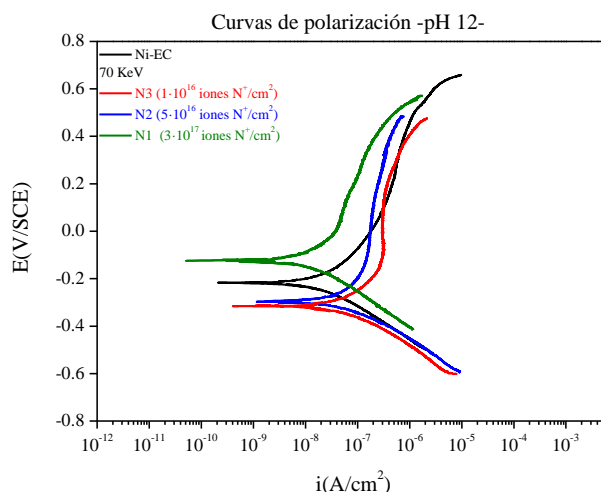


Figura 78. Curvas de polarización en medios alcalinos para las muestras de Ni-EC implantadas con N^+ .

Curvas de polarización del Ni-EC y Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ .

Medios neutros.

Las muestras co-implantadas con Cr^+/N^+ presentan el comportamiento pasivo del Ni-EC aunque su susceptibilidad al ataque localizado en comparación con el Ni-EC, aumenta ligeramente. Este ligero empeoramiento en la resistencia al ataque localizado se aprecia en la figura 79 por un descenso en los potenciales de picadura descritos en las muestras implantadas. Como se indicaba en párrafos anteriores, la implantación inicial con nitrógeno en materiales como los aceros inoxidable, que contienen cromo, experimentan un vaciado del cromo que lleva asociada la formación de nitruros, dejando menos cromo disponible para la formación de la capa de óxido de cromo de naturaleza protectora y, por tanto, reduciendo la posibilidad de reforzar el comportamiento pasivo del Ni-EC [144, 145].

Los potenciales de corrosión descritos son análogos a los del Ni-EC, excepto cuando se invierte el orden de implantación de los iones, muestra NC6. Dicha muestra NC6, implantada primero con N^+ y luego con Cr^+ , presenta un empeoramiento en el comportamiento frente a la corrosión en comparación con la muestra NC4, su equivalente en energía de implantación y dosis empleadas, aunque con distinto orden. Este comportamiento parece estar relacionado con la formación preferencial de los nitruros de cromo descrita en los difractogramas de rayos X (figuras 64-66), los cuales actúan desplazando la densidad de corriente de pasivación hacia valores mayores y disminuyendo el potencial de corrosión, promoviendo un empeoramiento del

comportamiento frente a la corrosión en comparación con el Ni-EC implantado con Cr^+ seguido de N^+ , muestra NC4.

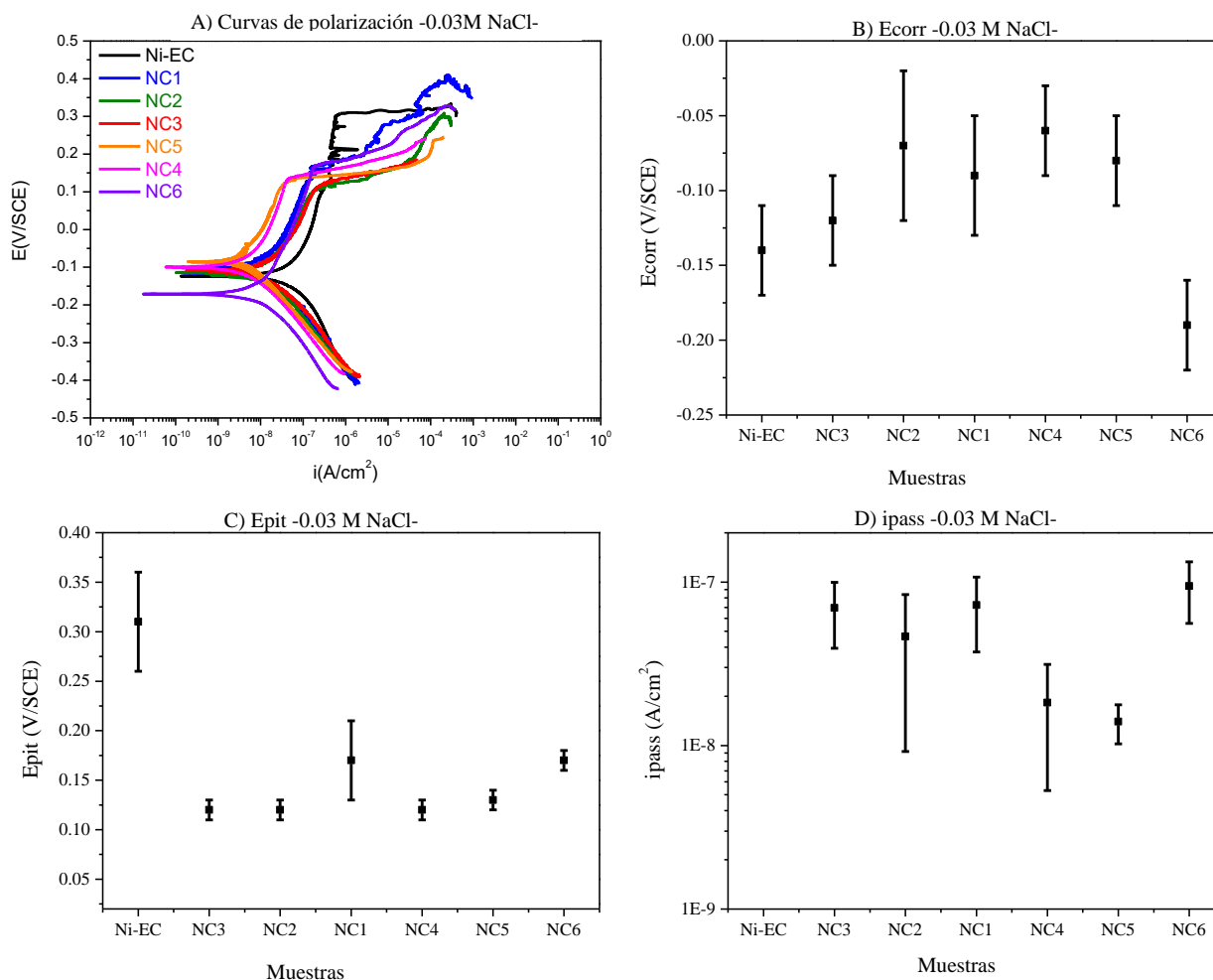


Figura 79. Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ en medios neutros: a) curvas de polarización; b) potencial de corrosión; c) potencial de picadura; d) densidad de corriente de pasivación.

Estos resultados parecen confirmar el papel determinante del cromo incorporado en la matriz de níquel en la mejora de las propiedades barrera de los óxidos formados, contribuyendo a reforzar y/o mantener el carácter protector de la capa pasiva de óxidos nativos del Ni-EC. Mientras que el nitrógeno, es el responsable de la formación de nitruros que pueden actuar como activadores de la superficie, alterando la homogeneidad de la capa pasiva del níquel y, por tanto, aumentando la susceptibilidad al ataque localizado.

La formación de nitruros de cromo en algunas de las muestras estudiadas, figuras 64-66 (DRX), parece ser la responsable del empeoramiento de la resistencia al ataque localizado como consecuencia de la formación de micropilas de corrosión. Este

detrimento en las propiedades de corrosión se ha descrito también en aleaciones que contienen cromo: inconel [77], aceros inoxidables [146] o aleaciones de CoCrMo [147].

Disoluciones ácidas.

Por el contrario, en medios ácidos, el comportamiento frente a la corrosión de las muestras co-implantadas revela diferencias importantes. La co-implantación de Cr^+ seguida de N^+ promueve mejoras en el comportamiento frente a la corrosión cuando los tratamientos se realizan a altas dosis de nitrógeno y a energías de 70 KeV, figura 80. A medida que aumenta la dosis de N^+ , el potencial de corrosión y el de picadura se desplazan hacia valores más nobles ~ 140 mV y ~ 190 mV respectivamente. Simultáneamente la densidad de corriente de pasivación disminuye un orden de magnitud respecto del Ni-EC sin tratar.

La muestra implantada con la dosis más baja de nitrógeno a 70 KeV, muestra NC3, presenta un comportamiento activo en comparación con las implantadas a dosis de nitrógeno medias y altas. Atendiendo al análisis composicional realizado por GDL (figura 61), la muestra NC3 es químicamente análoga a la muestra implantada con cromo en condiciones de saturación, muestra C5, pero su comportamiento frente a la corrosión en medios ácidos no es el mismo. Esta diferente respuesta electroquímica parece ser consecuencia del efecto de sputtering provocado por el bombardeo iónico durante la implantación posterior de nitrógeno, que altera la homogeneidad de la capa pasiva creando zonas más activas.

Por otra parte, la co-implantación de Cr^+/N^+ realizada a altas dosis de implantación de nitrógeno, pero a distintas energías (muestras NC1, NC5 y NC4), promueve desplazamientos del potencial de picadura hacia valores más nobles solo para la energía más alta (70 KeV) -muestra NC1- promoviendo un aumento en la resistencia al ataque localizado. Aunque la densidad de corriente de pasivación para esta muestra disminuye un orden de magnitud respecto al Ni-EC sin implantar, la densidad de corriente de pasividad no varía con la energía de implantación de nitrógeno. Es decir, la densidad de corriente de pasivación es análoga en todos los casos independientemente de la energía de implantación de nitrógeno empleada -70, 50 y 30 KeV-.

Como se ha descrito en apartados anteriores, el papel del cromo y del nitrógeno en el comportamiento frente a la corrosión ha sido ampliamente discutido en la bibliografía para distintos sustratos metálicos. Es conocido que la presencia de óxidos/ hidróxidos de

cromo, de mayor estabilidad química en medios ácidos, es la responsable de la pasividad; mientras que la formación de nitruros dispersos en la matriz es la responsable de la disminución de la resistencia al ataque localizado [50, 51, 139, 142, 148].

Cuando la co-implantación de cromo y nitrógeno se realiza a energías más bajas, 30 y 50 KeV, muestras NC4 y NC5 respectivamente, los potenciales de picadura son inferiores al del Ni-EC de referencia. Este comportamiento parece ser el resultado del mayor solapamiento de los picos de cromo y nitrógeno descritos en el perfil de implantación, que aumenta la probabilidad de formación de nitruros de cromo, CrN y β -Cr₂N, frente a los de níquel -ver figura 65 correspondiente al difractograma de rayos X de estas muestras-.

Un comportamiento análogo se ha descrito en la bibliografía para aceros inoxidables austeníticos AISI 316L, AISI 304L y martensíticos AISI 420, en donde la incorporación de nitrógeno mediante un proceso de nitruración a 500°C inducía la formación de nitruros de cromo, CrN, que empeoraban la resistencia a la corrosión [149-151]. En dichos trabajos se indicaba que el papel beneficioso del cromo y del nitrógeno se obtenía cuando ambos elementos están en solución sólida en una concentración suficiente. Sin embargo, cuando las condiciones de tratamiento promovían la formación de nitruros, se producía un vaciado de ambos elementos previniendo la formación de capas pasivas en dichas zonas. De forma que, dependiendo del grado de inhibición de la formación de las capas pasivas, la respuesta descrita en las curvas de polarización, podía variar desde la pérdida de pasividad, a la disminución del potencial de picadura y, por tanto, aumento de la susceptibilidad al ataque localizado.

Finalmente, la curva potenciodinámica correspondiente a la muestra NC6, implantada en las mismas condiciones que la muestra NC4 a energía de 30 KeV de N⁺ y dosis de $3 \cdot 10^{17}$ iones N⁺/cm², pero variando el orden de implantación de los iones, N30+Cr, figura 80, presenta un empeoramiento del comportamiento frente a la corrosión. La velocidad de corrosión aumenta un orden de magnitud en comparación con la muestra NC4, Cr+N30, como consecuencia del daño promovido durante la implantación del ión más pesado, Cr⁺, y, de nuevo, a la formación preferencial de nitruros de cromo que disminuyen la estabilidad del Ni-EC.

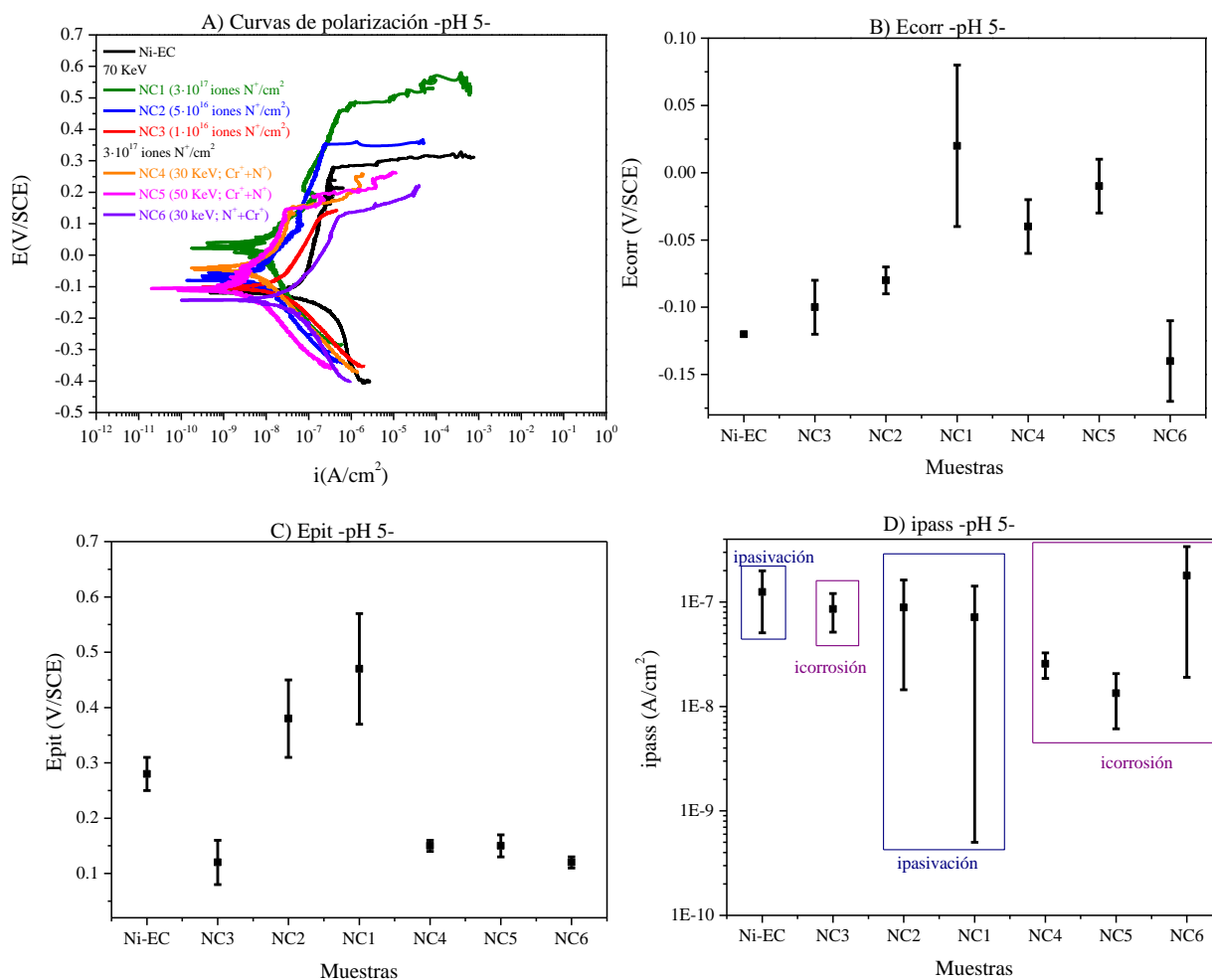


Figura 80. Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ en medios ácidos: a) curvas de polarización; b) potencial de corrosión; c) potencial de picadura; d) densidad de corriente de pasivación.

Disoluciones alcalinas.

Por último se ha evaluado el comportamiento frente a la corrosión en disoluciones alcalinas, pH 12, de las muestras de Ni-EC co-implantadas con Cr^+/N^+ a energías de 70 KeV, figura 81, donde se observa que en este medio tampoco es posible apreciar diferencia en el comportamiento frente a la corrosión debido a la estabilidad que presentan los óxidos formados sobre el Ni-EC son estables en este rango de pH [22].

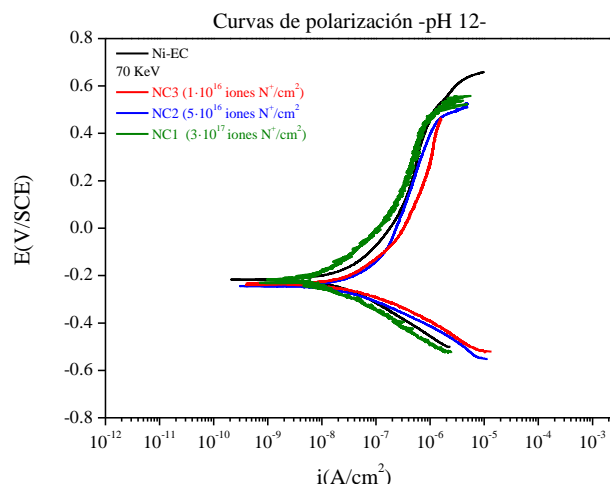


Figura 81. Curvas de polarización en medios alcalinos para las muestras de Ni-EC co-implantadas con Cr^+/N^+ .

6.2.2. Caracterización electroquímica mediante voltametrías cíclicas.

A continuación, se realizaron los estudios mediante voltametría cíclica de las muestras recogidas en la tabla XIII, con el objeto de identificar las especies formadas en las disoluciones ácidas con pH 5.

Tabla XIII. Muestras analizadas mediante voltametrías cíclica a pH ácido.

Muestras	Iones	Energía Cr^+ (KeV)	Dosis Cr^+ (iones/cm ²)	Energía N^+ (KeV)	Dosis N^+ (iones/cm ²)
Ni-EC	-	-	-	-	-
C5	Cr^+	140	$3 \cdot 10^{17}$	-	-
N1	N^+	-	-	70	$3 \cdot 10^{17}$
NC1	Cr^+/N^+	140	$3 \cdot 10^{17}$	70	$3 \cdot 10^{17}$
NC4 ($\text{Cr}^+ + \text{N}^+$)		140	$3 \cdot 10^{17}$	30	$3 \cdot 10^{17}$
NC6 ($\text{N}^+ + \text{Cr}^+$)		140	$3 \cdot 10^{17}$	30	$3 \cdot 10^{17}$

Los voltamogramas se realizaron aplicando un barrido de potencial en sentido anódico, desde el potencial a circuito abierto hasta alcanzar un valor de +1.5V/SCE, y, a continuación, se iniciaba el ciclo reverso en sentido catódico hasta un valor de potencial de -1.5V/SCE, valor en el que se invierte de nuevo el sentido de la polarización, hasta alcanzar el valor inicial de potencial a circuito abierto. Este ciclo se realizó 4 veces a una velocidad de barrido de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

En la figura 82 se recoge la voltametría cíclica del Ni-EC realizada en medio ácido a un pH 5.

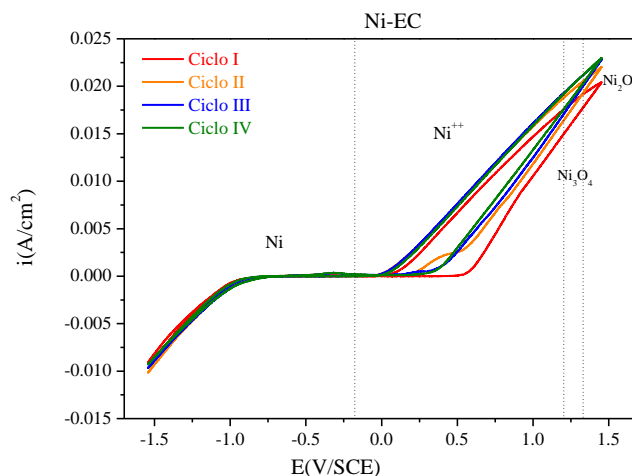


Figura 82. Voltamograma en medios ácidos -pH 5- del Ni-EC.

En dicho voltamograma se indican las especies termodinámicamente estables del Ni a pH igual a 5 y expresado respecto a un electrodo de referencia de calomelanos.

En los distintos intervalos de potencial, representados respecto a un electrodo de calomelanos, las especies más estable del Ni [22] son:

Para potenciales, $E \text{ (V/SCE)} < -0.16$, la especie más estable es el Ni metálico. Es decir, a este potencial el níquel presenta una zona de protección catódica en medios ácidos.

En potenciales comprendidos en un el intervalo de $-0.16 < E \text{ (V/SCE)} < 1.54$, la especie más estable es el Ni^{++} . Es decir, el Ni se corroe y pasa al medio en forma de Ni^{++} , proceso durante el cual se pueden formar diferentes especies oxidadas en función del potencial:

$1.24 < E \text{ (V/SCE)} < 1.34$, el óxido que se formaría es el Ni_3O_4 . Un óxido termodinámicamente estable, soluble en disoluciones ácidas con la consiguiente formación de Ni^{++} .

$1.34 < E \text{ (V/SCE)} < 1.54$, la especie oxidada que se forma es el Ni_2O_3 . El Ni se encuentra en la zona de pasividad.

Finalmente, para potenciales aún mayores, $E \text{ (V/SCE)} > 1.54$, se formarían NiO_2 y NiO_4^- . Se trata de una especie inestable que se descompone rápidamente en Ni_2O_3 , Ni_3O_4 y oxígeno.

En la figura 82, se observa que el inicio de la reacción de evolución del hidrógeno ocurre a potenciales de -0.57 V/SCE. En el rango de potenciales comprendido entre -0.8 y 0.5 V/SCE, la ciclovoltametría describe una línea horizontal con un valor de corriente del orden de 10^{-7} A/cm² para los cuatro ciclos de barrido coincidiendo con la densidad de corriente de pasivación obtenida en las curvas potenciodinámicas del Ni-EC evaluado en este medio ácido previamente.

Además, se observa que el primer ciclo del voltamograma describe un aumento progresivo de la corriente a partir de un valor del potencial de 0.5 V/SCE, hecho que indicaría la activación de la superficie.

En el barrido reverso y en los sucesivos ciclos se observa que el inicio de la oxidación del Ni-EC ocurre a potenciales menores como consecuencia de la activación durante el primer ciclo.

A continuación, la figura 83 recoge el voltamograma correspondiente al Ni-EC implantado solo con nitrógeno, muestra N1.

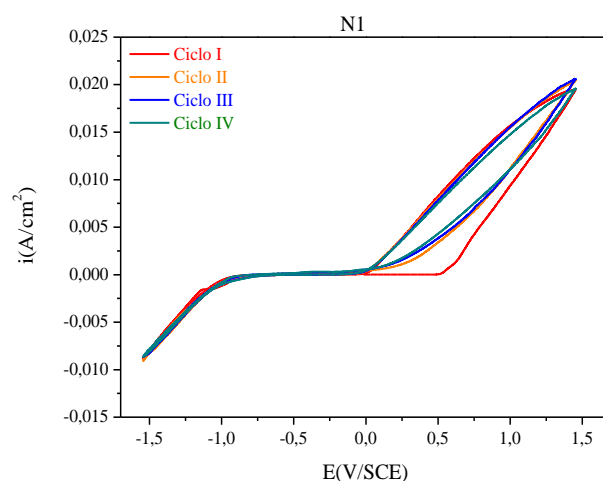


Figura 83. Voltamograma en medios ácidos -pH 5- del Ni-EC implantado con N⁺ -muestra N1-.

En el primer ciclo del voltamograma correspondiente a la implantación con N⁺ realizada a energías altas de 70 KeV -muestra N1-, presenta un comportamiento análogo al Ni-EC sin tratar, puesto que aunque en condiciones de implantación de nitrógeno se pueden formar nitruros, NixN, en superficie, estos no forman una capa continua sino que se encuentran dispersos en el óxido, de ahí que en el comportamiento durante la ciclovoltametría se observe la disolución de la capa de óxido/hidróxido en este medio de pH ácido al igual que sucede en la muestra de referencia de Ni-EC sin implantar.

En este primer ciclo se observa un aumento lineal de la corriente a un potencial del orden de ~ 0.5 V/SCE. En los ciclos sucesivos, este aumento se produce a potenciales menores al igual sucedía en el Ni-EC sin tratar como consecuencia de la activación de la superficie. Una vez activada la superficie durante el primer ciclo, los valores de potencial y de densidad de corriente se mantienen constantes para los ciclos sucesivos.

En la figura 84 se presentan las ciclovoltametrías correspondientes al Ni-EC implantado con Cr^+ - muestra C5- y/o co-implantado con Cr^+/N^+ - muestras NC1, NC4 y NC6-.

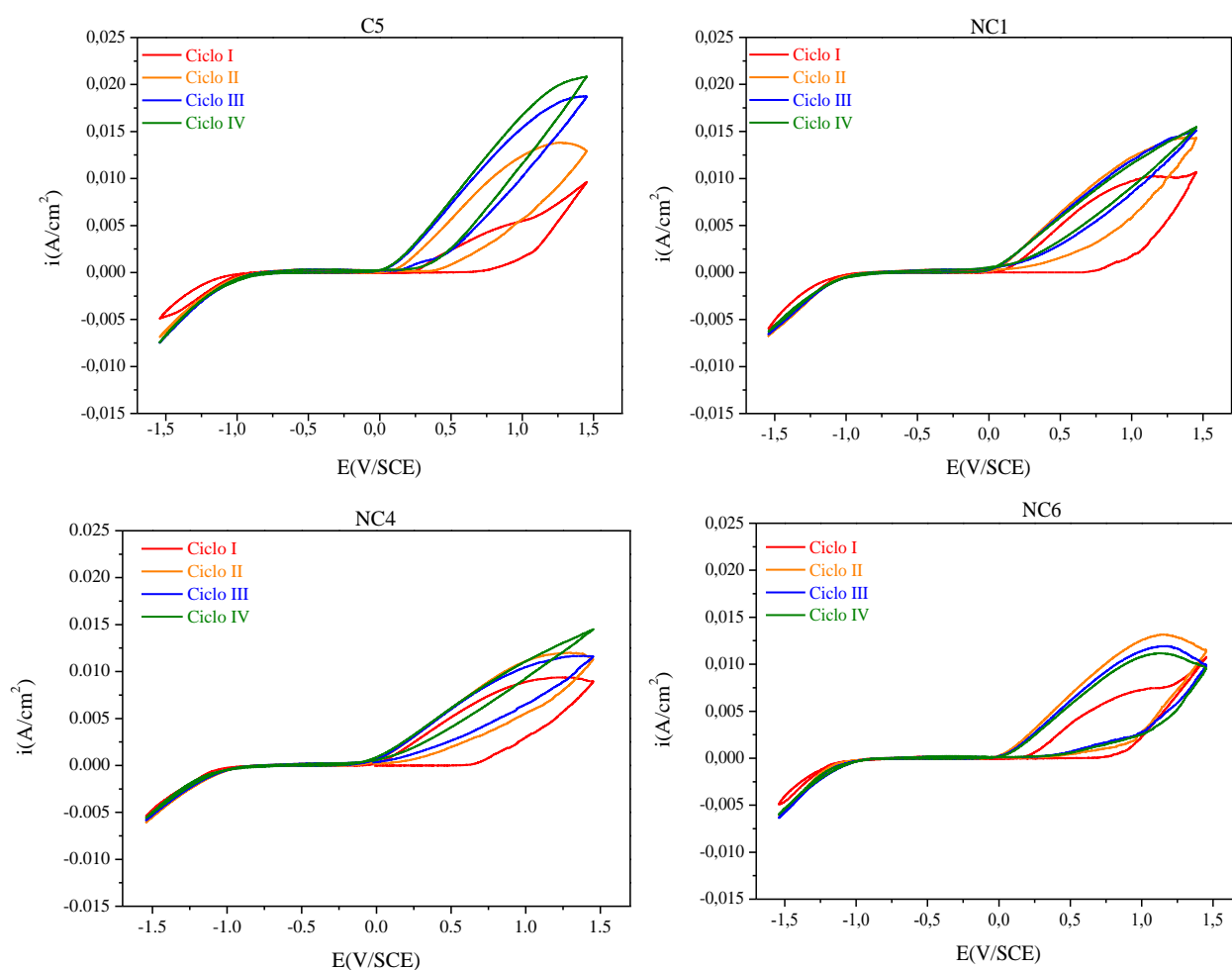


Figura 84. Voltamogramas en medios ácidos -pH 5- del Ni-EC implantado con Cr^+ (muestra C5) y co-implantadas con Cr^+/N^+ (muestras NC1, NC4 y NC6).

A diferencia de lo que ocurre en el Ni-EC de referencia y Ni-EC implantado con N^+ -muestra N1-, la implantación con Cr^+ -muestra C5- y/o co-implantado con Cr^+/N^+ -muestras NC1, NC4 y NC6-, la densidad de corriente es menor a potenciales más altos como consecuencia del cromo incorporado en la matriz de níquel. Por otro lado, los potenciales en los que la densidad de corriente aumenta en el primer ciclo es superior

para el Ni-EC implantado con Cr^+ (muestra C5) y Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a alta dosis y energía (muestra NC1) situándose en valores de 0.750 V/SCE, lo que es indicativo de la mayor estabilidad que ofrecen estas superficies.

No obstante, se obtiene un ligero aumento en la densidad de corriente a potenciales de ~ 1.5 V entre el ciclo I y el ciclo IV lo que indicaría un aumento con el número de ciclos. Atendiendo al diagrama de equilibrio de Pourbaix del Cr en medios ácidos para soluciones que además contienen cloruros (figura 74), las especies que se forman en función del potencial son las siguientes [22]:

Para valores de potencial inferiores a $E \text{ (V/SCE)} < -0.86 \rightarrow \text{Cr}$. La especie más estable es el Cr metálico.

Para valores de potencial comprendidos, $-0.86 < E \text{ (V/SCE)} < -0.26$ la especie más estable es el Cr^{++} . En medios ácidos tiene lugar la disolución del cromo metálico para formar de iones Cr^{++} debido a la descomposición del agua con la subsiguiente evolución de hidrógeno.

A continuación, en el rango $-0.26 < E \text{ (V/SCE)} < 1.04$, la especie más estable es CrOH^{++} . En este rango de potenciales, se produce un cambio de estado de activo a pasivo gracias a la formación de esta especie iónica.

Para potenciales superiores, perteneciente al intervalo, $1.04 < E \text{ (V/SCE)} < 1.34$, la especie más estable es CrO_4^- . La formación del ion cromato en este rango de potenciales activa nuevamente la superficie del metal.

Finalmente, en valores elevados de potencial, $E \text{ (V/SCE)} > 1.34$, las especies más estables son $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}/\text{HCrO}_4^-$.

En virtud de los potenciales descritos en cada caso se observa que la estabilidad de la capa de óxidos/hidróxidos nativa del níquel es menor que la de los de óxidos/hidróxidos de cromo y es por ello que para el Ni-EC sin tratar e implantado con N^+ -muestras Ni-EC y N1 respectivamente- apenas existen diferencias entre los ciclos I y IV; mientras que en las muestras implantadas con Cr^+ -muestra C5- y co-implantadas con Cr^+/N^+ -muestras NC1, NC4 y NC6- sí se aprecian diferencias entre ambos ciclos ya que su oxidación tiene lugar a potenciales superiores al Ni-EC sin tratar.

Los valores de las densidades de corriente para los ciclos I y IV son prácticamente análogos en las muestras de Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a 30 KeV variando el

orden de implantación de los iones (N30+Cr) -muestra NC6-, y en el Ni-EC implantado con N^+ (muestra N1) así como en el Ni-EC sin tratar. Este resultado es, en principio, consistente con los resultados previos que indicaban que la matriz de níquel no se ha reforzado por la incorporación cromo y la formación de sus óxidos/hidróxidos como sucede en el Ni-EC implantado con Cr^+ -muestra C5- o co-implantado con Cr^+/N^+ a energías de 70 KeV y/o 30 KeV -muestras NC1 y NC4 respectivamente-.

Por otro lado, el mayor ensanchamiento en los ciclos histéresis para la muestras de Ni-EC implantado con Cr^+ y co-implantado con Cr^+/N^+ en comparación con el Ni-EC implantado sólo con N^+ y Ni-EC sin tratar indica también que existen restricciones cinéticas que impiden la eliminación del óxido en el barrido reverso. Los resultados obtenidos para las diferentes condiciones de implantación del Ni-EC coinciden con los reportados bibliográficamente en donde la implantación de cromo realizada a energías de 150 KeV y para dosis de $2 \cdot 10^{17}$ iones Cr^+/cm^2 sobre aceros AISI 304L da lugar a un ensanchamiento y a un mayor ciclo de histéresis para los potenciales catódicos como resultado de la capa pasiva constituida por óxidos de cromo al igual que sucede cuando se realiza una co-implantación con N^+ a 50 KeV y dosis de $1 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 donde se sigue observando la formación de capa de óxidos/hidróxidos analizada mediante XPS [127].

6.3. Caracterización de la dureza y de la resistencia al desgaste

Una vez caracterizada la microestructura y la resistencia a la corrosión, se procedió a estudiar el comportamiento mecánico y tribológico del Ni-EC sin tratar y del Ni-EC implantado con Cr^+ , N^+ y/o Cr^+/N^+ en las diferentes condiciones de implantación.

6.3.1. Medida de la dureza y del módulo elástico de Young.

La dureza y el módulo elástico de Young se determinaron mediante nanoindentación, de acuerdo a las condiciones experimentales descritas en el capítulo 5.

Ni-EC sin implantar.

La figura 85 muestra el perfil de dureza del níquel sin tratar, Ni-EC, cuyo valor máximo es de 3.6 ± 0.5 GPa. Este valor es análogo al obtenido por Cavaliere et al., [152] para el níquel electrodepositado de estructura policristalina. Así mismo el módulo elástico

reducido o módulo de Young (E') es de 228 ± 11 GPa, valor que es del mismo orden al descrito por Jensen et al. [153], para el níquel policristalino.

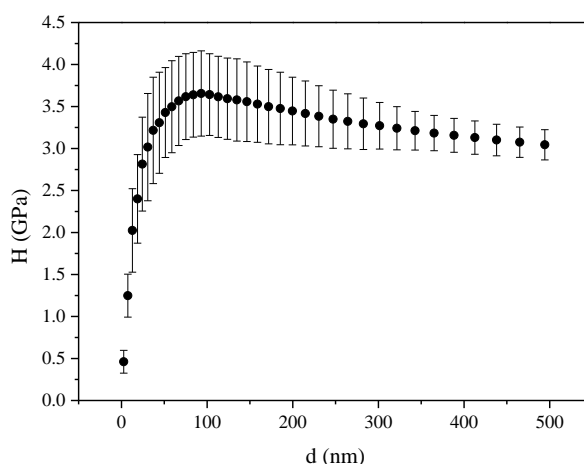


Figura 85. Variación de la dureza en el Ni-EC de referencia.

Ni-EC implantado con Cr^+ .

En la figura 86, se comparan las curvas de dureza correspondientes a las muestras implantadas con cromo a alta energía -150 KeV-, muestras C4, C1 y C3. Dichas curvas muestran valores de dureza de 3.1 ± 0.6 GPa, análogos a los del Ni-EC sin tratar, independientemente de la dosis de implantación empleada.

Análogamente, cuando la implantación de cromo se realiza en condiciones de saturación a energías de 140 KeV -muestra C5- tampoco se observan cambios en la dureza respecto del Ni-EC de referencia. La dureza obtenida para la muestra C5, es 3.72 ± 0.5 GPa a unos 40 nm de profundidad. Según los análisis GDL y RBS descritos previamente (figuras 48 y 51 respectivamente), a esta profundidad se localiza la máxima concentración de cromo en la superficie implantada, hecho que permite confirmar que la presencia del cromo no promueve cambios en la dureza. Análogamente, el módulo de Young reducido E' tampoco revela cambios respecto del Ni-EC si tratar, su valor para la muestra C5 es de 215 ± 12 GPa.

Este tipo de comportamiento, observado para el Ni-EC implantado con cromo, se ha descrito también para el acero M2. Oñate et al., [154] estudiaron el efecto de la implantación de cromo y carbono en aceros de alta velocidad, utilizando diversas dosis de cromo $-2 \cdot 10^{17}$, $4 \cdot 10^{17}$ y $7 \cdot 10^{17}$ iones Cr^+/cm^2 - y energías de 40 y 180 KeV. En ningún caso en las muestras tratadas se observaba un endurecimiento superficial del

acero. Ello es debido a que el cromo incorporado en el sustrato no forma precipitados o segundas fases endurecedoras en la matriz de hierro.

Esto es precisamente lo que se observaba en el difractograma de rayos X correspondiente a las muestras implantadas con cromo, figura 49, en dónde solo se apreciaba un ligero ensanchamiento de los picos del níquel. Este ensanchamiento sugería la existencia de una deformación de la red cúbica del Ni, Ni(Cr), como resultado de la incorporación de átomos de cromo.

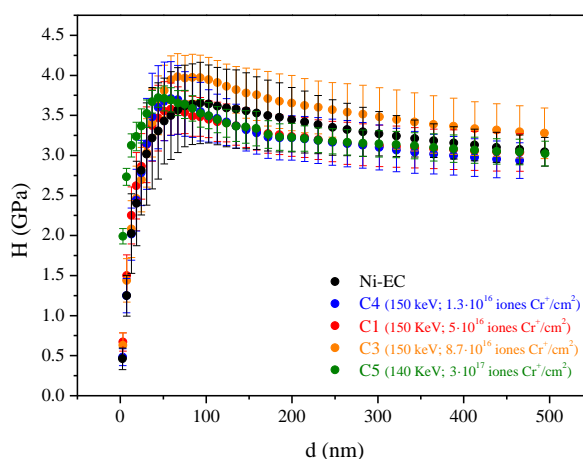


Figura 86. Variación de la dureza del Ni-EC implantado con Cr^+ -muestras C1, C3, C4 y C5-.

Ni-EC implantado con N^+ .

Por el contrario, la implantación de nitrógeno en el Ni-EC sí promueve cambios en la dureza, figura 87. En dicha figura, se aprecia que la dureza aumenta con la energía y la dosis de implantación de nitrógeno.

En general, para una dosis concreta, la dureza del Ni-EC aumenta con la energía de implantación de nitrógeno; pero también, para una energía de implantación determinada, el aumento de la dureza es mayor, cuanto mayor es la dosis de nitrógeno empleada.

El mayor incremento de dureza se ha obtenido para la muestra N1, 7.5 ± 0.77 GPa, implantada con una dosis de $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 y energía de 70 KeV. Este aumento de la dureza es consecuencia de la formación de los dos tipos de nitruros, Ni_3N y Ni_4N , que se observaban en el difractograma de rayos X (figura 55).

Por último, la muestra N4, implantada con la misma dosis que la muestra N1, pero con una energía de implantación menor, 30 KeV, revela un aumento de la dureza respecto

del Ni-EC sin tratar. No obstante, la disminución de la energía de implantación promueve un aumento de la dureza menor que el descrito para la implantada con la misma dosis pero a una mayor energía, N1, debido a una menor concentración de nitruros en el sustrato de níquel.

El endurecimiento observado en las muestras de Ni-EC implantando con N^+ a bajas dosis (muestra N2) y/o energías (muestra N4) podría ser también consecuencia de una disminución del tamaño de grano respecto del Ni-EC. En los difractogramas de rayos X realizados previamente, figura 55, se observa un ensanchamiento de los picos de difracción correspondientes al Ni (111), (200) y (220) que podrían ser atribuidos a un aumento de los defectos en la red cristalina y, que llevaría asociado un aumento de la dureza del material según la bibliografía [155-157].

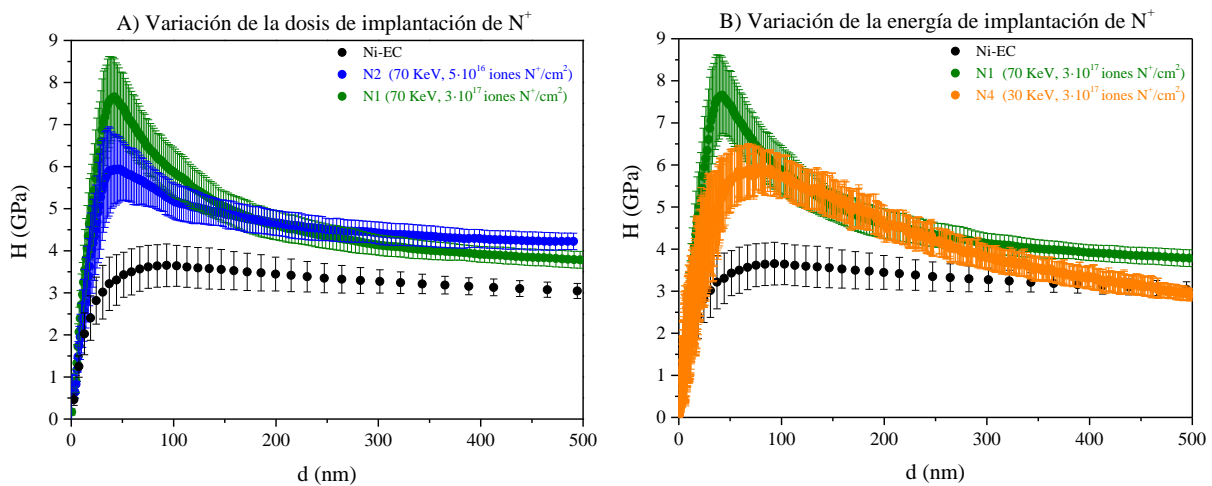


Figura 87. Variación de la dureza del Ni-EC implantado con N^+ : a) a energías de 70 KeV variando la dosis de implantación de N^+ ; b) a dosis de $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 variando la energía de implantación de N^+ .

En general, esta relación entre la mejora de la dureza y la presencia de nitruros en la microestructura ha sido ampliamente descrita en la bibliografía, por diversos autores, en una gran variedad de sustratos metálicos. García et al. [42], estudiaron la influencia de la implantación de nitrógeno en las propiedades mecánicas de las aleaciones de Ti-V; Krupa et al. [43] observaron incrementos de la dureza en aleaciones de titanio, OT-4-0, implantadas con N^+ a 50 KeV y dosis de $1 \cdot 10^{17}$ y $6 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 . En ambos casos, el tratamiento que empleaba la dosis más alta de nitrógeno, era el responsable de la mejora de la dureza, como resultado de la formación de nitruros de titanio. Rao et al. [45], obtuvieron resultados similares para el acero AISI 52100, tratado mediante implantación iónica por inmersión en plasma (PIII) con nitrógeno. En este caso, los

autores asociaban el aumento de dureza a la formación de nitruros de hierro de tipo Fe_xN .

En la tabla XIV se recogen los valores de dureza y del módulo de Young reducido para las muestras implantadas con nitrógeno a diferentes dosis y energías.

A diferencia de lo que ocurre con la dureza, si consideramos el error, el valor medio del módulo de Young reducido $-E'$ -, es similar para todas condiciones de implantación evaluadas. No obstante, conviene tener en cuenta que, debido al bajo espesor de las capas implantadas, los valores de H y E' medidos son aproximaciones cualitativas de los valores reales puesto que en la medida tiene influencia tanto la zona implantada como el sustrato.

Tabla XIV. Dureza (H) y módulo elástico reducido (E') del Ni-EC y Ni-EC implantado con N^+ .

Muestras	H (GPa)	E (GPa)
Ni-EC	3.6 ± 0.5	228 ± 11
N1	7.6 ± 0.9	209 ± 80
N2	6.0 ± 1.1	202 ± 68
N4	5.3 ± 0.8	210 ± 50

Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ .

La variación en la dureza y del módulo de Young reducido de las muestras co-implantadas con Cr^+/N^+ , en función de las diferentes condiciones de implantación empleadas, están recogidas en la tabla XV y en la figura 88, respectivamente. Al igual que ocurre en el Ni-EC implantado con N^+ , no se aprecian diferencias significativas en los valores del módulo de Young reducido.

La co-implantación con Cr^+/N^+ realizada con una energía de implantación de N^+ de 70 KeV, figura 88a, promueve el endurecimiento cuando la dosis de implantación de nitrógeno es igual o superior a $5 \cdot 10^{16}$ iones N^+/cm^2 . Por tanto, los mayores valores de dureza se obtienen para las muestras NC2 y NC1, con valores de 5.0 ± 1.0 GPa y 9.0 ± 1.0 GPa, respectivamente. La dureza obtenida en estos casos, es análoga a la descrita para las muestras implantadas únicamente con nitrógeno en dosis y energías de implantación análogas.

Por el contrario, para la muestra NC3, la dosis más baja de nitrógeno a 70 KeV, no promueve el endurecimiento superficial. Presenta una dureza de 2.7 ± 0.4 GPa, análoga a la obtenida en el Ni-EC de referencia -3.6 ± 0.5 GPa.

En la bibliografía se han descrito mejoras en los valores de dureza en sustratos que contienen cromo en su composición como resultado de la implantación con nitrógeno [129-132]. En dichos trabajos se constata el aumento de la dureza en capas delgadas de cromo implantadas con N^+ , para dosis de implantación comprendidas entre $3 \cdot 10^{16}$ iones N^+/cm^2 , como resultado de la formación de nitruros de cromo del tipo $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$. Resultados similares han sido descritos por Tek et al. [158] para aleaciones de Cr-Ni implantadas con nitrógeno a dosis de $1 \cdot 10^{17}$ iones Cr^+/cm^2 .

La influencia de la energía de implantación en la dureza de las muestras co-implantadas con Cr^+/N^+ se recoge en la figura 88b. En dicha figura se observa que la energía a la que se realiza la implantación influye de manera relevante. Para energías de implantación bajas, 30 y 50 KeV, muestras NC4 y NC5 respectivamente, la dureza es menor que la que se obtiene para la muestra NC1 implantada a 70 KeV, que alcanza un valor del orden de 7 GPa. La menor concentración de nitrógeno incorporado en la matriz de níquel, y por tanto, el menor contenido de nitruros de níquel formados, Ni_xN , parece ser el responsable de los menores valores de dureza alcanzados.

Finalmente, el orden de implantación de los iones Cr^+/N^+ , no influye de forma significativa en la dureza, figura 88c.

Todos estos resultados permiten concluir que el aumento de la dureza en las muestras implantadas con nitrógeno y co-implantadas con cromo y nitrógeno no es solo consecuencia de la formación de nitruros de níquel, sino que, la formación de nitruros de cromo también tiene un papel fundamental. Es decir, la co-implantación promueve aumentos de dureza mayores que los obtenidos únicamente con la implantación de N^+ .

K. C. Walter et al., [159] estudiaron el comportamiento mecánico de sustratos de cromo duro implantados con nitrógeno y boro. En este caso la incorporación de nitrógeno a 75 KeV y dosis de 2.4 y $8 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 provocaba un endurecimiento en el acero AISI304 sobre el que se depositó previamente una capa de cromo de entre $2\text{-}4 \mu\text{m}$ de espesor. Estos autores obtuvieron un aumento de dureza de 18 ± 1 GPa a 26 ± 4 GPa (factor de endurecimiento ~ 1.5), atribuido a la formación de nitruros de cromo de tipo CrN y Cr_2N .

Tabla XV. Dureza (H) y módulo elástico reducido (E') del Ni-EC y Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ .

Muestras	H (GPa)	E (GPa)
Ni-EC	3.6 ± 0.5	228 ± 11
NC1	9.0 ± 1.0	237 ± 26
NC2	5.0 ± 1.0	172 ± 41
NC3	2.7 ± 0.4	185 ± 47
NC4	6.8 ± 0.9	225 ± 10
NC5	6.7 ± 0.7	220 ± 10
NC6	4.5 ± 1.0	207 ± 20

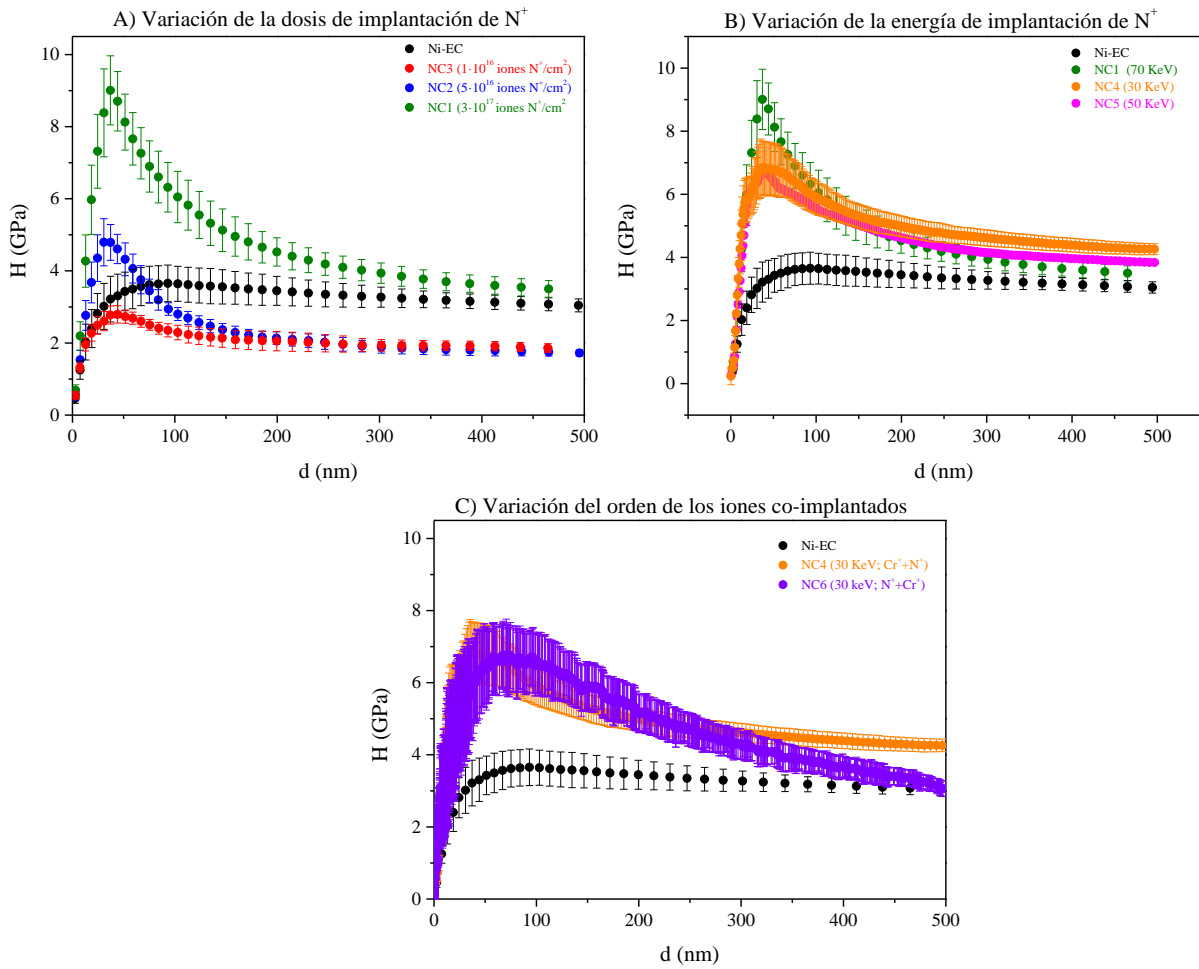


Figura 88. Variación de la dureza del Ni-EC co-implantado con Cr^+ y N^+ : a) energías de 70 KeV variando la dosis de implantación de N^+ ; b) dosis de $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 variando la energía de implantación de N^+ ; c) energías de 30 KeV y dosis de $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 variando el orden de implantación de los iones.

6.3.2. Resistencia al desgaste.

Una vez caracterizada la influencia de las condiciones de implantación de iones Cr^+ y N^+ en el comportamiento frente a la corrosión y la dureza, se procedió a estudiar la resistencia al desgaste en aquellas muestras en las que la implantación promovía mejoras en la dureza del Ni-EC y/o en el comportamiento frente a la corrosión. Concretamente en las muestras que se recogen en la tabla XVI:

Tabla XVI. Muestras ensayadas en desgaste en seco.

Iones	Muestra	Energía Cr^+ (KeV)	Dosis Cr^+ (iones/cm ²)	Energía N^+ (KeV)	Dosis N^+ (iones/cm ²)	Orden iones co-implantados
Ni-EC	Ni-EC	-	-	-	-	-
Cr^+	C5	140	$3 \cdot 10^{17}$	-	-	-
Cr^+/N^+	N1	-	-	70	$3 \cdot 10^{17}$	-
	N4	-	-	30	$3 \cdot 10^{17}$	-
	NC1	140	$3 \cdot 10^{17}$	70	$3 \cdot 10^{17}$	$\text{Cr}^+ \rightarrow \text{N}^+$
	NC5	140	$3 \cdot 10^{17}$	50	$3 \cdot 10^{17}$	$\text{Cr}^+ \rightarrow \text{N}^+$
	NC4	140	$3 \cdot 10^{17}$	30	$3 \cdot 10^{17}$	$\text{Cr}^+ \rightarrow \text{N}^+$
	NC6	140	$3 \cdot 10^{17}$	30	$3 \cdot 10^{17}$	$\text{N}^+ \rightarrow \text{Cr}^+$

En todos los casos, en los ensayos en seco, se determinó el coeficiente de fricción (COF) y la tasa de desgaste. Los ensayos se realizaron, de acuerdo a las condiciones recogidas en la descripción experimental en el capítulo 5, aplicando cargas de 20 y 50 mN y una velocidad lineal de 1 mm/s para un total de 100 y 500 ciclos deslizados.

6.3.2.1. Coeficientes de fricción, COF.

La evolución del coeficiente de fricción para cada una de las cargas aplicadas en función del número de ciclos del ensayo se muestra en las figuras 89 y 90.

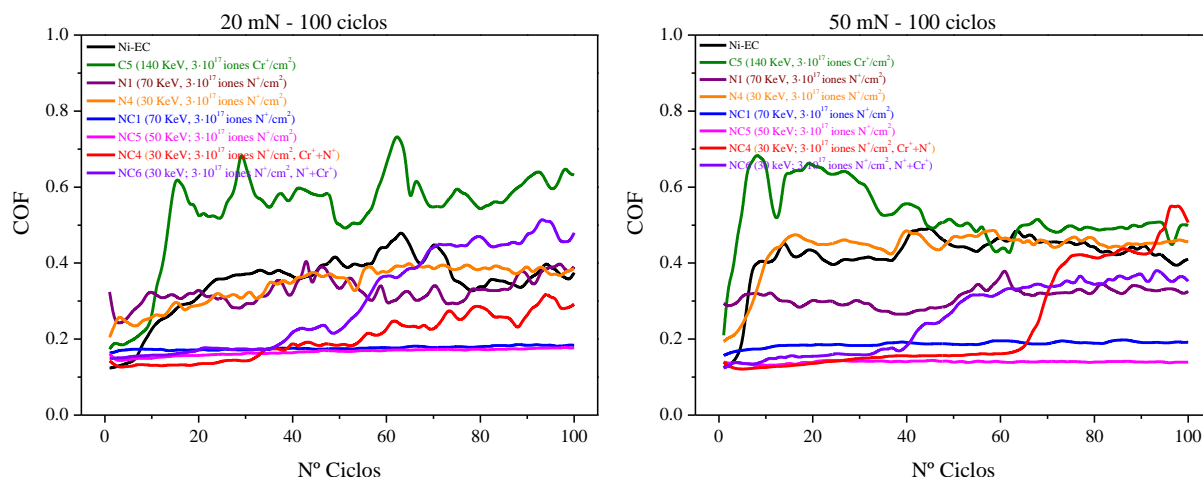


Figura 89. Variación del COF para 100 ciclos: izqda.) 20 mN; dcha.) 50 mN de carga.

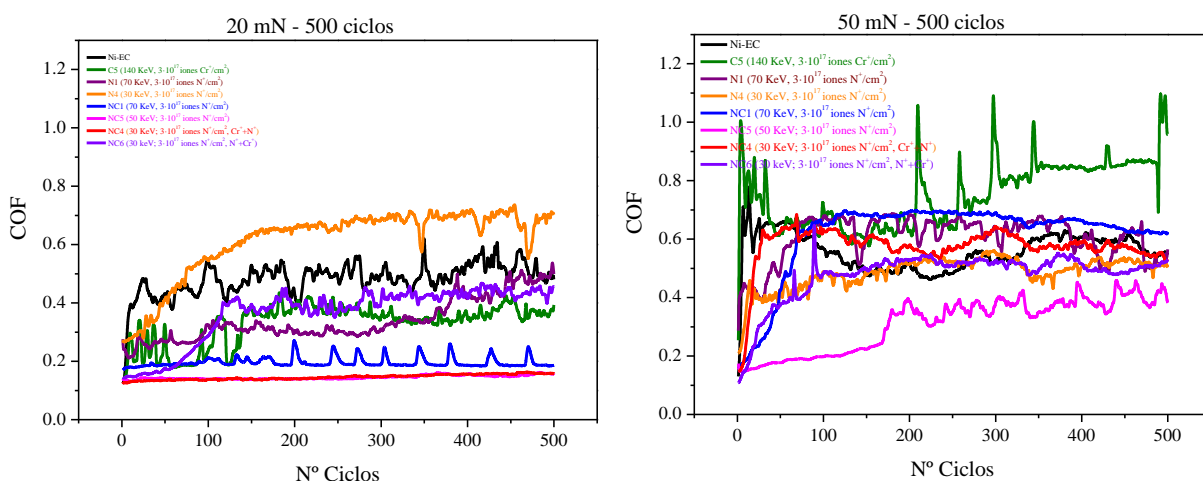


Figura 90. Variación del COF para 500 ciclos: izqda.) 20 mN; dcha.) 50 mN de carga.

En dichas figuras se observa que el COF del Ni-EC, describe un rápido aumento durante los 10 primeros ciclos hasta alcanzar un valor estable en valores comprendidos entre 0.4 y 0.5, para todas las condiciones de ensayo establecidas. Este valor del COF coincide con el descrito en la bibliografía para el níquel policristalino electrodepositado [152, 157].

La implantación con Cr^+ en condiciones de saturación, muestra C5, presenta un COF superior al Ni-EC en los ensayos de 100 ciclos de deslizamiento, con valores comprendidos entre 0.6-0.5. Sin embargo, en los ensayos realizados de 500 ciclos de deslizamiento, el valor del COF para el ensayo realizado con una carga de 20 mN es inicialmente de 0.22 ± 0.05 , en los primeros 100 ciclos deslizados, y de 0.36 ± 0.04 para los restantes 400 ciclos. Por el contrario, para el ensayo realizado con una carga de 50 mN, el COF es de 0.75 ± 0.11 . Estas variaciones de los coeficientes de fricción

registradas, son un tanto erráticas y no permiten extraer ninguna conclusión en el comportamiento. Una posible explicación de esta dispersión de los valores del COF podría estar relacionada con una cierta heterogeneidad superficial asociada a la acumulación de las partículas de desgaste o debris producidas durante el deslizamiento.

La implantación de N^+ realizada a energías de implantación de 70 KeV, muestra N1, presenta un COF de 0.3 ± 0.02 que es estable durante los 100 primeros ciclos de deslizamiento tanto para los ensayos realizados con una carga aplicada de 50 mN como de 20 mN. En el caso de los ensayos realizados a 500 ciclos se observa que para 20 mN el COF registrado es análogo, 0.30 ± 0.029 , durante los 350 primeros ciclos para luego aumentar ligeramente hasta valores de 0.52 ± 0.036 durante los ciclos finales. Para el ensayo de 500 ciclos y 50 mN se describe un aumento del COF durante los primeros 100 ciclos hasta alcanzar valores de 0.63 ± 0.052 .

Por otro lado, la implantación de N^+ a energías menores de 30 KeV, muestra N4, que presentaba una menor incorporación de nitrógeno y menor espesor de la capa implantada, exhibe en todos los casos un aumento rápido del coeficiente de fricción hasta valores de 0.4 ± 0.06 aproximadamente, análogos a los del Ni-EC. En los ensayos realizados a 500 ciclos se observa un aumento del COF registrado durante los 150 primeros ciclos y a partir de estos ciclos el COF se estabiliza en valores de 0.67 ± 0.029 para cargas de 20 mN. Mientras que, para cargas mayores, 50 mN, el COF registrado es inferior, 0.48 ± 0.053 .

Finalmente, las muestras de Ni-EC co-implantadas con Cr^+/N^+ presentan, en función de las condiciones de co-implantación (dosis, energía y orden de implantación de los iones) variaciones del COF diferentes.

La muestra co-implantada con Cr^+/N^+ a altas dosis y energía, muestra NC1, exhibe tanto en los ensayos de 50 mN/100 ciclos y, 20 mN/100 y 500 ciclos, un coeficiente de fricción más bajo y estable, 0.1-0.2.

La muestra NC5, implantada con N^+ a 50 KeV, presenta un comportamiento estable del COF, con valores del orden de 0.15 para los ensayos realizados con 20 y 50 mN de carga durante los primeros 100 ciclos. Sin embargo, el COF aumenta desde 0.15 hasta 0.4-0.5 después de ~150 ciclos deslizados, en el ensayo realizado con una carga de 50 mN. Este aumento del COF con el número de ciclos podría estar relacionado con la eliminación parcial o total de la capa implantada.

Análogamente, la co-implantación de Cr^+/N^+ realizada a 30 KeV, muestra NC4, presenta un COF estable de 0.15 durante todo el ensayo realizado a 20 mN/100 ciclos y 20 mN/500 ciclos. No obstante, se observan importantes desviaciones de este valor durante los primeros 70 ciclos para los ensayos realizados a 50 mN/100 ciclos y 50 mN/500 ciclos.

Por último, la modificación del orden de implantación de los iones, muestra NC6, describe una disminución del valor del COF sólo durante un número reducido de ciclos: 10 ciclos en el test de 50 mN/100 ciclos; y 50 ciclos en el test 20 mN/500 ciclos. Después de este número de ciclos, el valor del COF aumenta hasta valores de 0.4-0.5, propios del Ni-EC sin tratar y análogos al Ni-EC implantado con Cr^+ en condiciones de saturación.

Estos resultados indican que, en general, la co-implantación de Cr^+ y N^+ reducen la fricción, aunque dicha mejora depende del espesor de la zona tratada. Es decir, del tiempo que dure la capa, instante a partir del cual se recupera el valor del COF del sustrato de Ni-EC.

Tanto la dureza como el módulo elástico reducido de Young, E' , influyen en las propiedades de fricción puesto que el área del tribocontacto depende de las propiedades elásticas del par formado, de ahí que las muestras co-implantadas presenten menores valores de COF. Mientras que el Ni-EC implantado con cromo, muestra C5, e implantado con nitrógeno a baja energía, muestra N4, presentan un COF de fricción similar al del Ni-EC de referencia sin tratar dado que en estas muestras los valores de dureza y módulo elástico reducido de Young son del mismo orden.

La heterogeneidad superficial es también un factor que condiciona el valor del coeficiente de fricción. Cavaliere et al., [152] estudiaron mediante nanoindentación y nanorayado el comportamiento tribológico de las muestras de níquel nanocristalino con diferentes acabados superficiales. Estos autores observaron que, en general, los coeficientes de fricción aumentaban cuando el tamaño medio del grano disminuía. Además, observaron que esta tendencia es más evidente, cuando la carga y la profundidad de penetración del indentador aumenta, debido al endurecimiento promovido por la deformación del material, el cual aumenta con el tamaño medio del grano.

A pesar de la variabilidad registrada en los coeficientes de fricción en las muestras objeto de estudio, es interesante destacar, que de forma cualitativa se observan algunas tendencias interesantes en los valores del COF registrados, como es la disminución del COF en las muestras co-implantadas en comparación con las muestras implantadas sólo con nitrógeno.

6.3.2.2. Desgaste en seco.

El bajo espesor de las capas implantadas obligó a realizar ensayos de desgaste aplicando cargas muy bajas, durante un corto número de ciclos. Como consecuencia, la profundidad de los surcos de desgaste es muy pequeña, por lo que la caracterización del comportamiento al desgaste se realizó mediante el modelo de la energía disipada [106]. Como se indicaba en el apartado 5.2.3.2., este modelo consiste en el ajuste lineal de la anchura del surco de desgaste frente a la energía de rozamiento disipada durante los ensayos de deslizamiento realizados de manera que la pendiente de la recta obtenida se corresponde con la tasa de desgaste final.

Ni-EC sin implantar.

En la figura 91 se observa que el Ni-EC sin tratar presenta un aumento de la anchura del surco de desgaste con la carga aplicada y/o la distancia deslizada, siendo este comportamiento característico de los procesos de desgaste abrasivo [66, 67]. El ajuste lineal de la anchura de surco frente a la energía disipada determina que la tasa de desgaste obtenida a partir de la pendiente de dicho ajuste, es de $180 \cdot 10^6 \mu\text{m}/\mu\text{J}$.

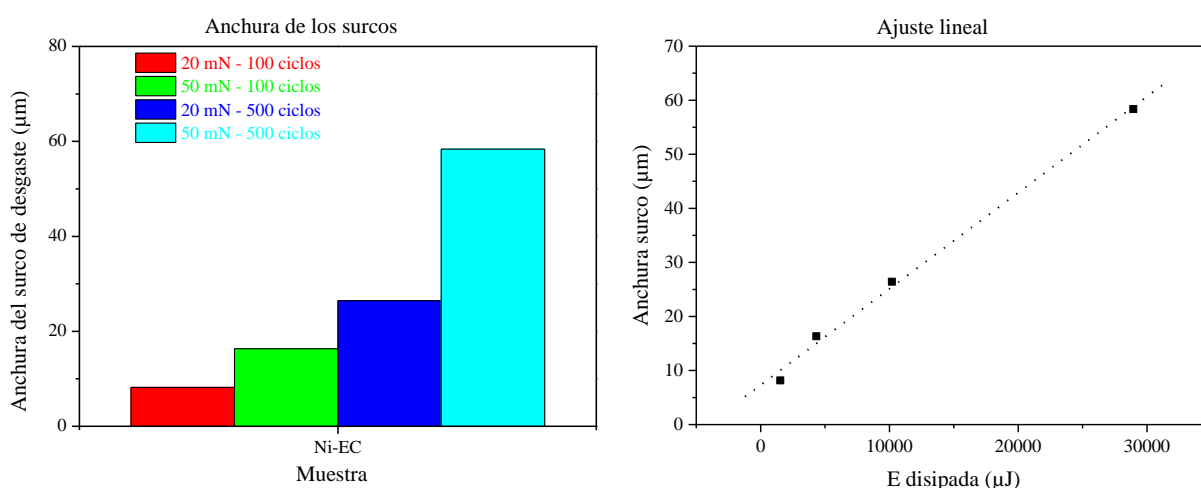


Figura 91. Para el Ni-EC de referencia: izqda.) valores medios de las anchuras de los surcos de desgaste; dcha.) ajuste lineal de la anchura del surco frente a la energía disipada.

La imagen topográfica del surco de desgaste correspondiente a la superficie del Ni-EC tras un ensayo de deslizamiento bidireccional en seco, realizado con una carga de 50 mN durante 500 ciclos, figura 92, muestra zonas de distinto color. Las zonas más oscuras se corresponden con zonas más profundas; mientras que las zonas más claras corresponden a las más superficiales. Las zonas más oscuras son en realidad áreas en las que se ha producido una pérdida de material causada, probablemente, por el desprendimiento de partículas que posteriormente se depositan en zonas anejas al surco (zonas amarillas-blancas).

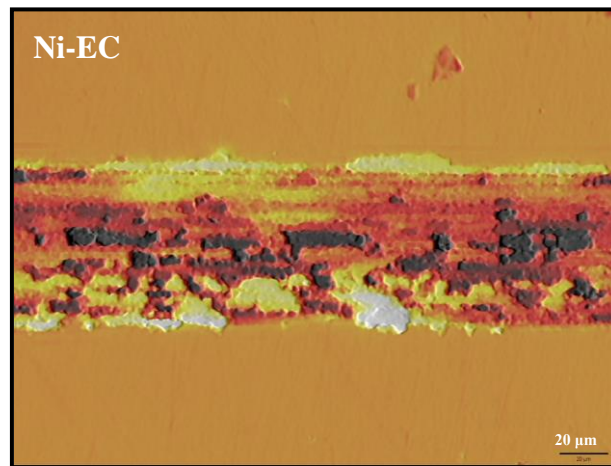


Figura 92. Topografía confocal del surco de desgaste para el Ni-EC de referencia. Imagen tomada con objetivo X50EPI.

El análisis realizado mediante SEM del surco de desgaste, figura 93, muestra numerosos arañazos en el interior del mismo, que discurren paralelos a la dirección de deslizamiento, y que son característicos de un proceso de desgaste abrasivo [160]. Por otra parte, se aprecia que la morfología del surco de desgaste no es homogénea, lo que parece sugerir la presencia de un tercer cuerpo, constituido por las partículas arrancadas durante el desgaste, que al quedar atrapadas entre la muestra y el contracuerpo desencadenan un mecanismo de desgaste abrasivo de tres cuerpos.

El análisis EDS realizado en la superficie de Ni-EC, cerca del borde del surco, revela un contenido de níquel de 97.95% at., y un 2.05% at., de oxígeno. Sin embargo, dentro del surco de desgaste se distinguen dos zonas cuya composición es diferente. El microanálisis realizado por EDS indica que en el interior del surco el contenido de oxígeno es mayor que en el borde de la huella de desgaste, hecho que sugiere que puede tratarse de un desgaste de tipo oxidativo. Este proceso de oxidación superficial es consecuencia del calentamiento local de la superficie como consecuencia del

movimiento relativo de ambas superficies [67, 161]. Además, en el borde del surco, se distinguen zonas enriquecidas en hierro, indicativas de que también hay una cierta transferencia de material de la bola hacia el sustrato existiendo una pequeña contribución del mecanismo adhesivo. Por tanto, el proceso de desgaste del Ni-EC es un proceso complejo, cuyo mecanismo principal es el desgaste abrasivo-oxidativo, con una pequeña contribución del mecanismo adhesivo.

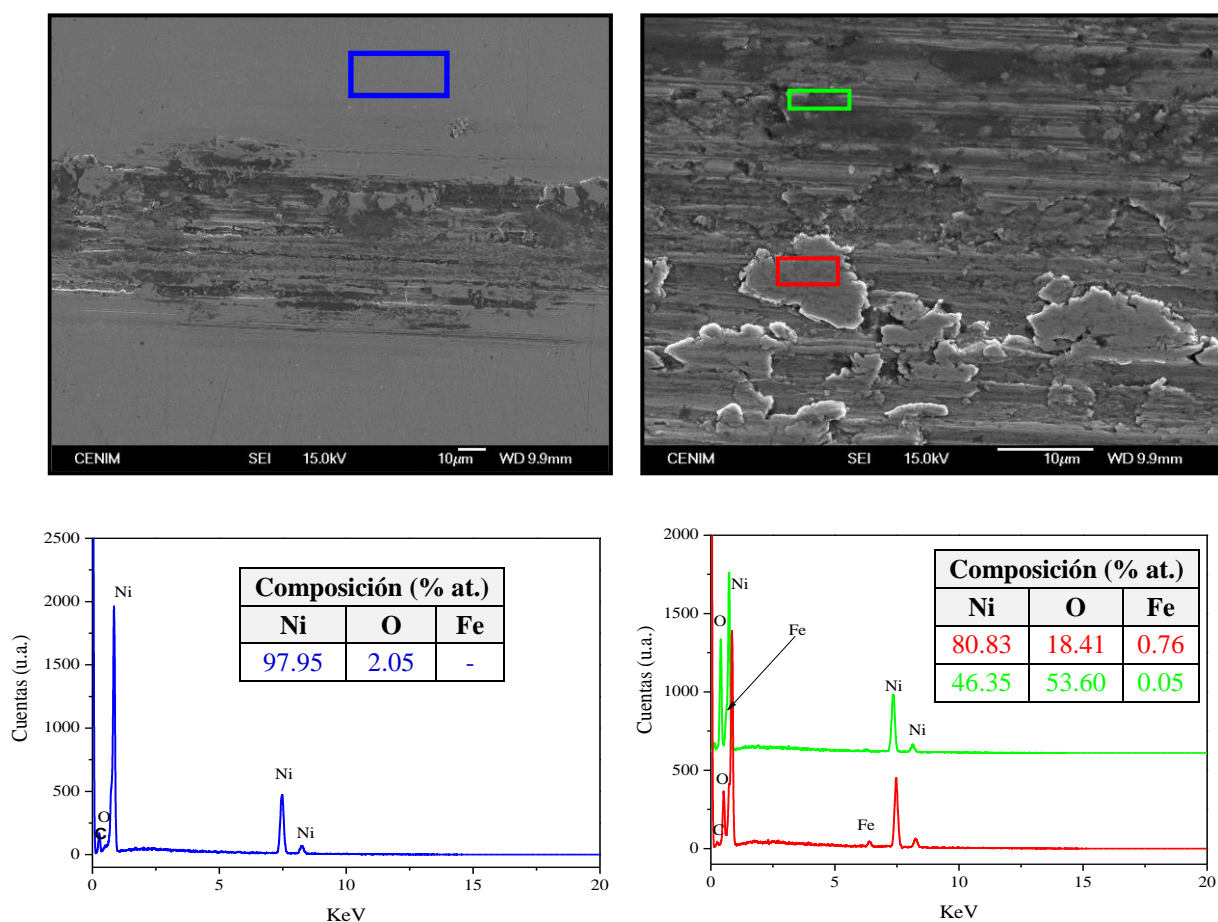


Figura 93. Micrografías electrónicas de barrido y análisis EDS tras los ensayos desgaste en seco del Ni-EC.

Ni-EC implantado con Cr^+ .

Al igual que sucedía con el Ni-EC sin tratar, a medida que aumenta la carga aplicada y/o la distancia deslizada, la anchura de los surcos de desgaste de las muestras de Ni-EC implantadas con Cr^+ aumenta, figura 94.

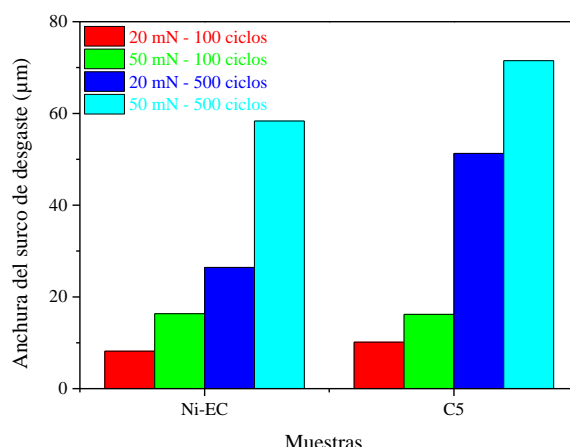


Figura 94 Valores medios de las anchuras de los surcos de desgaste para el Ni-EC de referencia y Ni-EC implantado con Cr^+ a 140 KeV y $3 \cdot 10^{17}$ iones Cr^+/cm^2 -muestra C5-.

El ajuste lineal de la anchura del surco frente a la energía disipada describe una pendiente de $170 \cdot 10^6 \mu\text{m}/\mu\text{J}$, por lo que el análisis de la tasa de desgaste, figura 95, confirma que la implantación de Cr^+ no introduce mejoras significativas en la resistencia al desgaste del Ni-EC. Este resultado es consistente con los valores obtenidos de la dureza. Es ampliamente conocido que la resistencia al desgaste depende de la microestructura y de la dureza del material. De forma general podría decirse que cuanto mayor es la dureza, mayor será la resistencia al desgaste. Por tanto, en principio, este resultado era esperable dado que la implantación de cromo no mejoraba la dureza del Ni-EC.

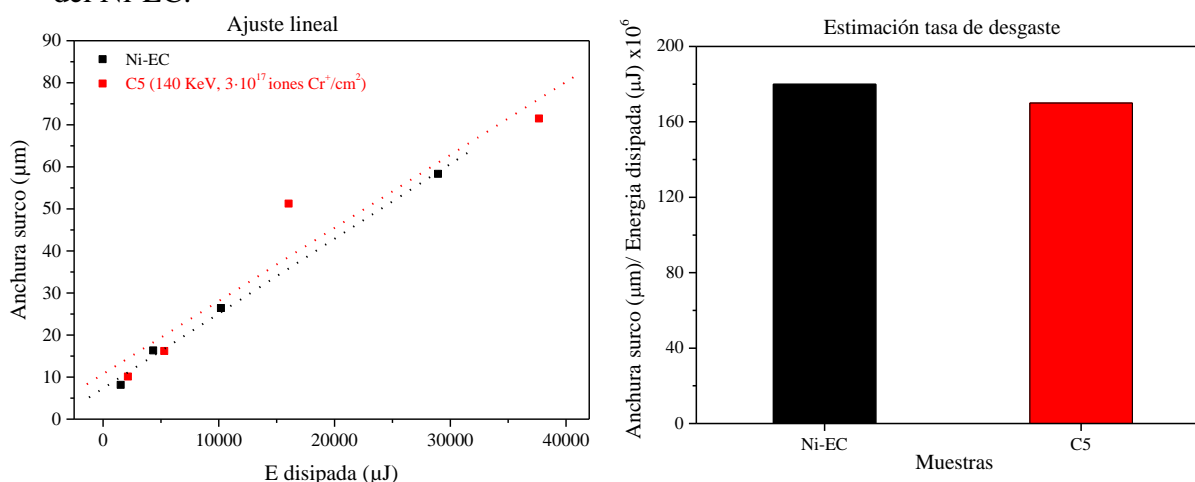


Figura 95. Izqda.) ajuste lineal; dcha.) estimación de la tasa de desgaste para el Ni-EC de referencia y Ni-EC implantado con Cr^+ a 140 KeV y $3 \cdot 10^{17}$ iones Cr^+/cm^2 -muestra C5-.

El comportamiento frente al desgaste del Ni-EC implantado con Cr^+ , en condiciones de saturación, muestra C5, presenta una tasa de desgaste en seco y una morfología del surco muy similar a la del Ni-EC sin tratar. En la figura 96 se comparan las imágenes obtenidas por perfilometría confocal para la muestra de referencia y la implantada con cromo, muestra C5, correspondientes a los surcos de desgaste realizados con una carga de 50 mN durante 500 ciclos de deslizamiento. En dicha imagen se aprecia que ambos surcos presentan la misma morfología, caracterizada por la eliminación de material en algunas zonas del surco (color negro) y su deposición en zonas anejas (color amarillo-blanco).

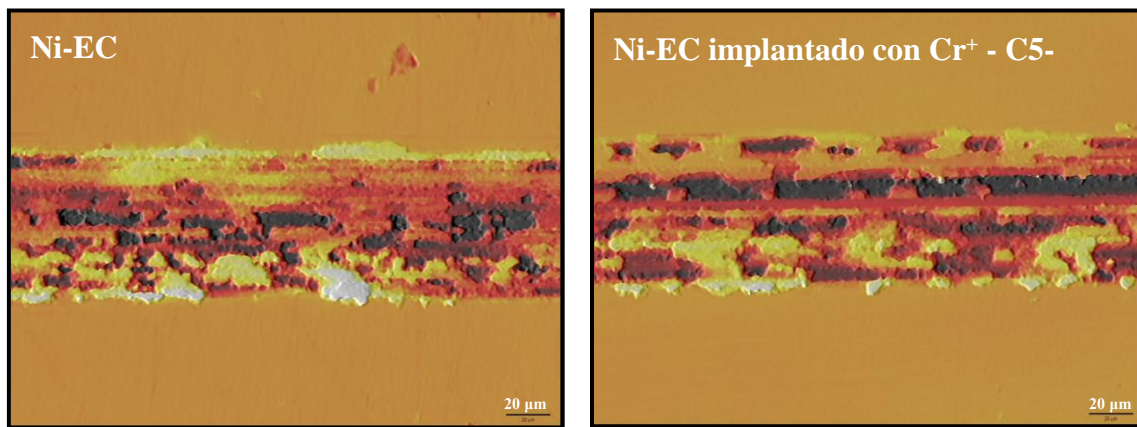


Figura 96. Topografía confocal de los surcos de desgaste para el Ni-EC de referencia y Ni-EC implantado con Cr^+ a 140 KeV y $3 \cdot 10^{17}$ iones Cr^+/cm^2 -muestra C5-. Imágenes obtenidas con el objetivo X50EPI.

Las imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido de los surcos de desgaste producidos en la muestra C5 tras un ensayo bidireccional realizado a 50 mN y 500 ciclos deslizados se recogen en la figura 97. En dichas figuras se distinguen los arañazos característicos de un desgaste de tipo abrasivo junto a zonas de acumulación de material depositado en el borde del surco. Los análisis EDS realizados en distintas zonas del surco de desgaste revelan que el contenido en oxígeno dentro del mismo es mayor que en el borde al igual que sucedía en el Ni-EC de referencia, indicando así un desgaste de tipo oxidativo. En este caso, sin embargo, no se detecta la transferencia de hierro desde el contracuerpo hacia el sustrato, como sucedía con el Ni-EC sin tratar, por lo que en este caso no es posible apuntar a la existencia de una contribución de tipo adhesivo al desgaste de la muestra.

Este mecanismo de desgaste de tipo abrasivo-oxidativo ha sido también descrito por otros autores en sustratos de acero SAE 1070 implantado con iones cromo, mediante un proceso de inmersión iónica por plasma [139].

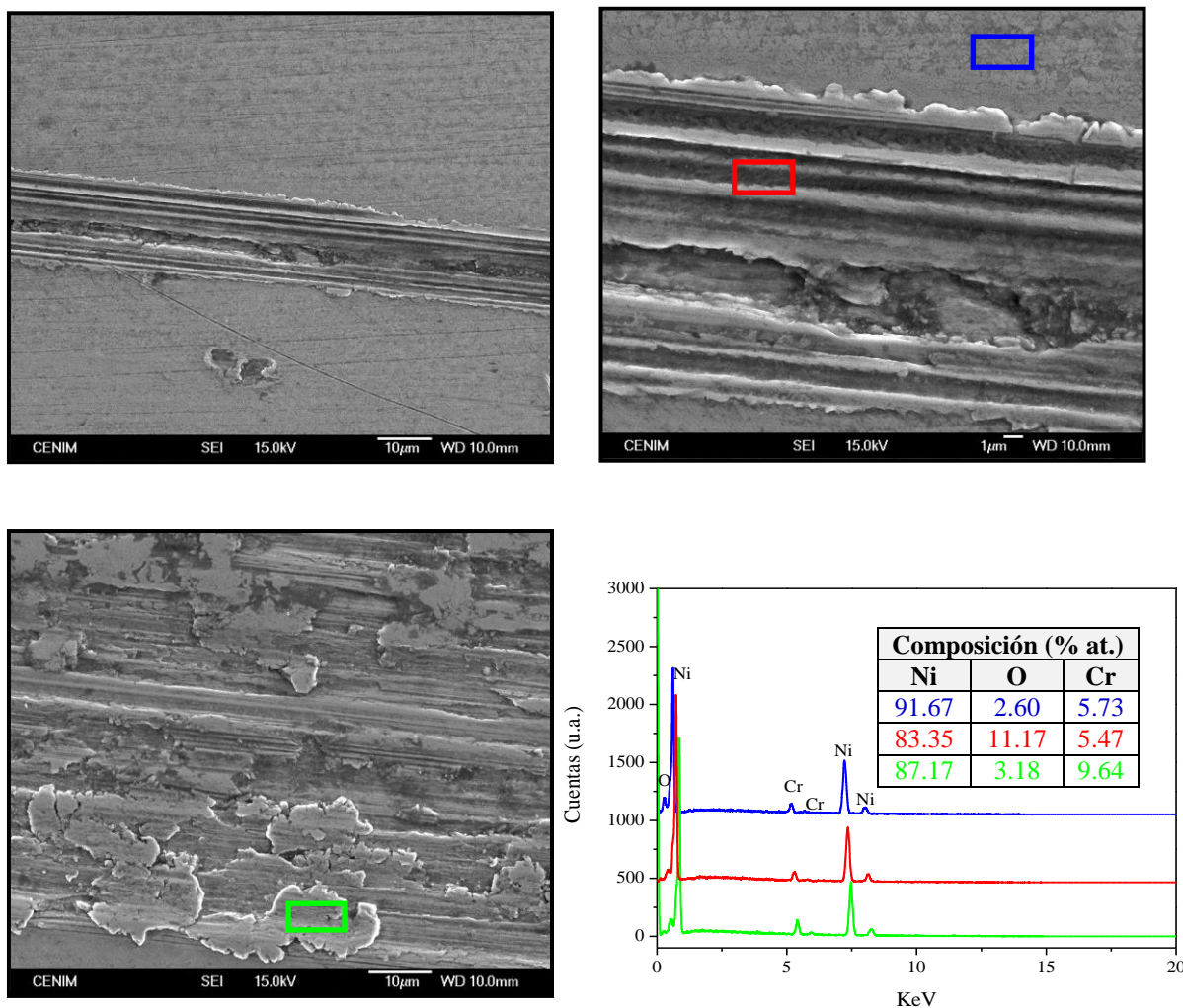


Figura 97. Micrografías electrónicas de barrido y análisis EDS tras los ensayos desgaste en seco del Ni-EC implantado con Cr^+ a 140 KeV y $3 \cdot 10^{17}$ iones Cr^+/cm^2 -muestra C5-.

Ni-EC implantado con N^+ .

En la figura 98 se comparan las anchuras de los surcos de desgaste obtenidos tras los ensayos en seco realizados en el material de referencia y Ni-EC implantado con N^+ para las distintas condiciones de carga y distancia deslizada. En dicha figura se aprecia una notable disminución de la anchura de los surcos de desgaste en la muestra N1 implantada con N^+ a alta dosis y energía, 70 KeV. Por el contrario, la implantación de N^+ realizada a energía menor, 30 KeV, muestra N4, mantiene una anchura de surco análoga, o en algunos casos, incluso ligeramente superior, a la del Ni-EC sin implantar. Estas variaciones en la anchura de las huellas de desgaste parecen estar relacionadas con el grado de endurecimiento promovido en las muestras implantadas con nitrógeno. Es decir, con el contenido de nitrógeno incorporado y, por tanto, con la cantidad de nitruros presente en cada una de ellas.

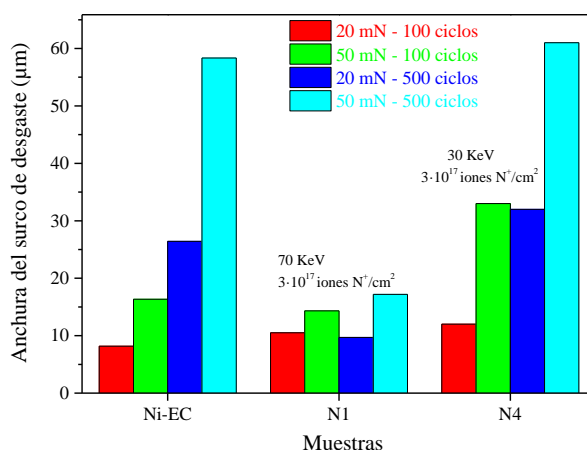


Figura 98. Valores medios de las anchuras de los surcos de desgaste para el Ni-EC de referencia y Ni-EC implantado con N^+ -muestras N1 y N4-.

En la figura 99, se muestra el ajuste lineal de la anchura de los surcos y las tasas de desgaste estimadas a partir del mismo. En dicha figura se aprecia que la implantación de N^+ realizada a dosis de $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 y energía de 70 KeV (muestra N1) presenta una disminución de la tasa de desgaste hasta valores de $20 \cdot 10^6 \mu\text{m}/\mu\text{J}$, un orden de magnitud inferior al del Ni-EC sin tratar. Mientras que la muestra N4, implantada con la misma dosis de N^+ pero a 30 KeV describe una tasa de desgaste de $177 \cdot 10^6 \mu\text{m}/\mu\text{J}$, análoga a la del Ni-EC.

Estas mejoras observadas para la muestra N1 son el resultado de la presencia de las especies nitruradas, Ni_3N y Ni_4N y de la deformación de la red del níquel como resultado de la existencia de átomos de nitrógeno en posiciones intersticiales en la red cristalina del Ni. Estos resultados indican que contenidos de N^+ incorporados del orden del 7% at., (estimados por GDL, figura 54) no son suficientes para mejorar la resistencia del desgaste del Ni-EC. Solamente se obtienen mejoras significativas en el desgaste para una concentración de nitrógeno del orden del 30% at.

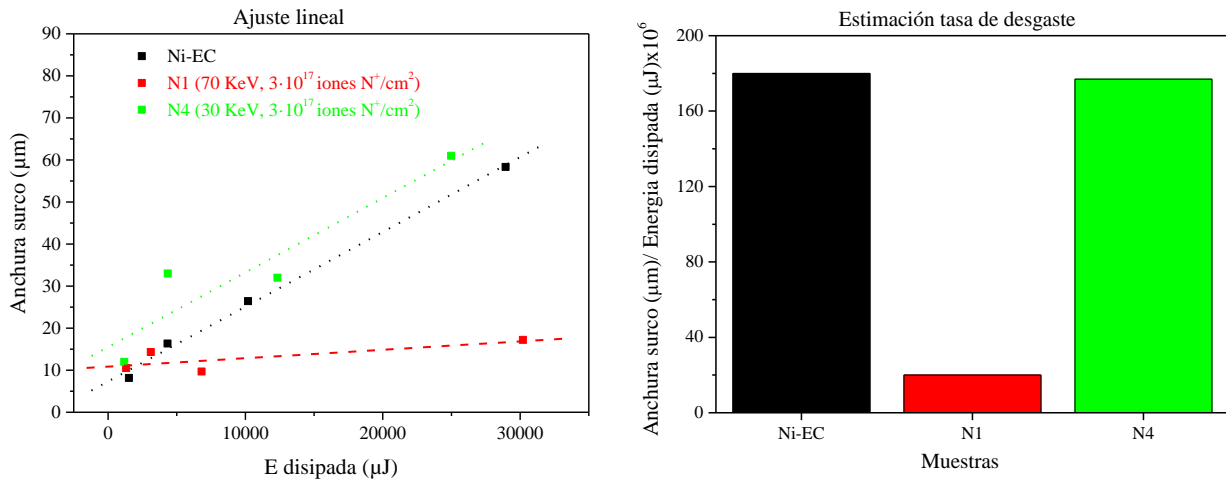


Figura 99. Izqda.)ajuste lineal; dcha.) estimación de la tasa de desgaste para el Ni-EC de referencia y Ni-EC implantado con N^+ -muestras N1 y N4-.

El análisis de los surcos de desgaste correspondientes a la muestra N1, implantada con N^+ a altas energías, y que mejoraba en un orden de magnitud la resistencia al desgaste en seco presentan un aspecto muy diferente al del Ni-EC sin tratar, figura 100. En dicha figura se aprecia una notable disminución de la anchura del surco de desgaste.

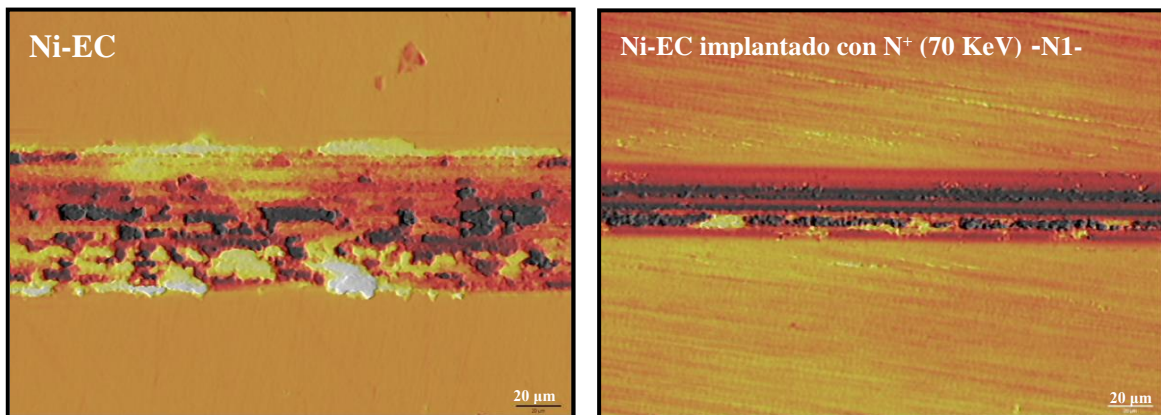


Figura 100. Topografía confocal de los surcos de desgaste para el Ni-EC de referencia y Ni-EC implantado con N^+ a 70 KeV y $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 , -muestra N1-. Imágenes obtenidas con el objetivo X50EPI.

A mayores aumentos, la imagen obtenida mediante SEM permite distinguir la presencia de múltiples arañazos paralelos en la dirección del deslizamiento, característicos de un desgaste abrasivo, figura 101. En el interior del mismo, se distingue la presencia de numerosas grietas perpendiculares al deslizamiento debidas, probablemente, al impacto de las asperezas del indentador sobre las zonas que están a mayor altura como consecuencia del aumento de la rugosidad de la superficie a medida que avanza el ensayo.

El análisis cuantitativo realizado mediante EDS en el interior del surco de desgaste revela la presencia de nitrógeno (12-17% at.) y un bajo contenido de oxígeno (1-2% at.). Este bajo contenido de oxígeno en comparación con la muestra C5, implantada con Cr^+ (~11% at.) o con el Ni-EC sin tratar (17-53% at.), indica un cambio en el mecanismo de desgaste, que en este caso para la muestra implantada con nitrógeno, muestra N1, es principalmente de tipo abrasivo.

Por otra parte, al igual que ocurría con la implantación de Cr^+ , en la implantación de N^+ tampoco se observan trazas de Fe en los surcos de desgaste analizados para estas muestras.

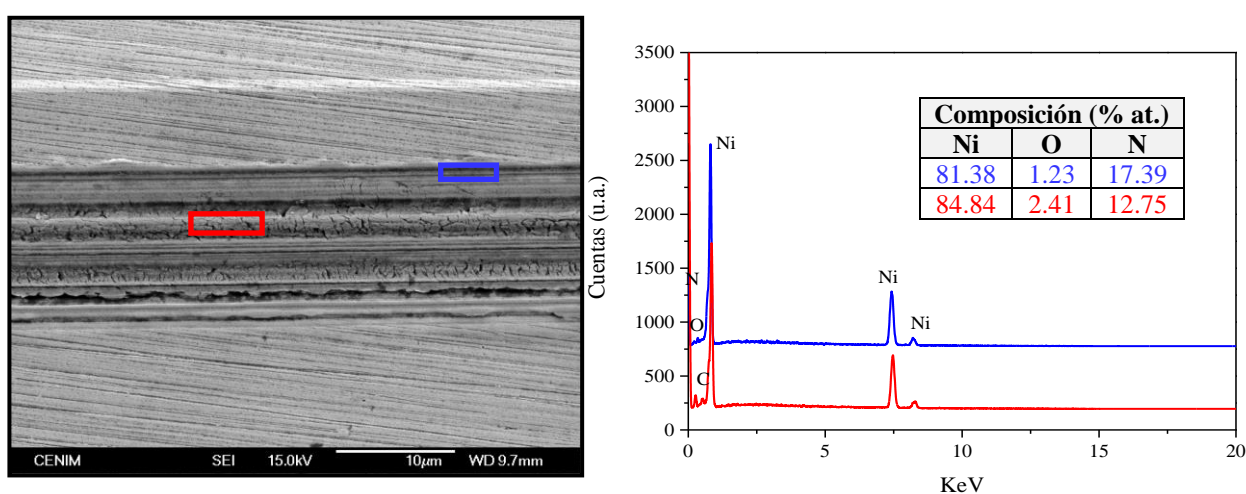


Figura 101. Micrografía electrónica de barrido y análisis EDS tras los ensayos de desgaste en seco del Ni-EC implantado con N^+ a 70 KeV y $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 -muestra N1-.

Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ .

Finalmente, las muestras co-implantadas con Cr^+/N^+ , exhiben, en general, menores anchuras en los surcos de desgaste producidos durante los ensayos de deslizamiento bidireccional, en comparación el Ni-EC de referencia, figura 102. Exceptuando la muestra NC6 (N30+Cr), donde se ha modificado el orden de implantación de los iones, que presenta mayores anchuras de surco en los ensayos realizados durante un menor número de ciclos. Este comportamiento es probablemente el resultado de la baja concentración de nitrógeno, ~7% at., presente en la superficie de la muestra, en ~1 nm de la superficie.

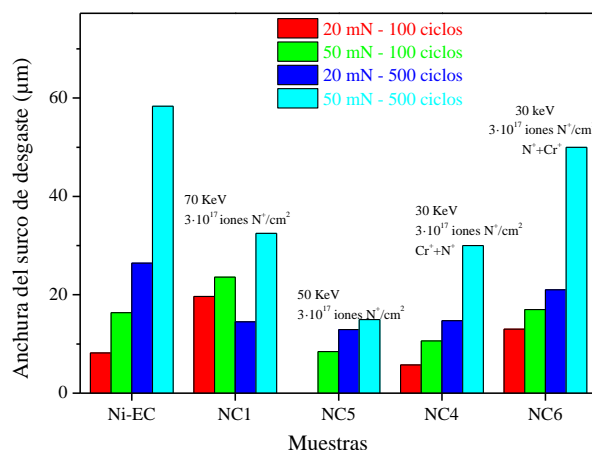


Figura 102. Valores medios de las anchuras de los surcos de desgaste para el Ni-EC de referencia y Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ -muestras NC1, NC5, NC4 y NC6-.

La comparación del ajuste lineal de la anchura de los surcos frente a la energía disipada y el posterior análisis de la tasa de desgaste para cada una de las condiciones de implantación estudiadas, figura 103, revela que la co-implantación de Cr^+/N^+ aumenta la resistencia al desgaste cuando el primer ión implantado es el cromo. La tasa de desgaste es ligeramente menor cuando la co-implantación se realiza a energías de implantación de nitrógeno de 30, 50 y 70 KeV, muestras NC4, NC5 y NC1, respectivamente.

En este sentido la bibliografía recoge mejoras importantes en la resistencia al desgaste. Terashima et al. [132] observaron que en sustratos de acero recubiertos de una capa de cromo de 50 μm de espesor, la implantación de N^+ realizada a 90 KeV y a dosis de $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 promovía una disminución notable del volumen de material desgastado que se asociaban a la formación de nitruros de cromo. Análogamente, la bibliografía indica que para aceros inoxidables austeníticos del grado AISI 304 y AISI 304L [17, 162] la implantación de N^+ a 30 y 60 KeV promueve mejoras en la resistencia frente al desgaste como consecuencia de la formación tanto de nitruros de hierro de tipo $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ y $\gamma\text{-Fe}_3\text{N}$ como de nitruros de cromo de tipo CrN y Cr_2N .

Por otra parte, conviene resaltar que el cambio en el orden de implantación de los iones, influye de manera notable en la resistencia al desgaste de la muestra tratada. La implantación de nitrógeno primero seguida de la de los iones cromo, no mejora significativamente la resistencia al desgaste, a pesar del ligero aumento observado en la dureza. La menor incorporación de nitrógeno en la matriz de níquel obtenida en la

muestra NC6, es la responsable de una menor concentración de los nitruros que son los responsables del aumento de la dureza y de la resistencia al desgaste.

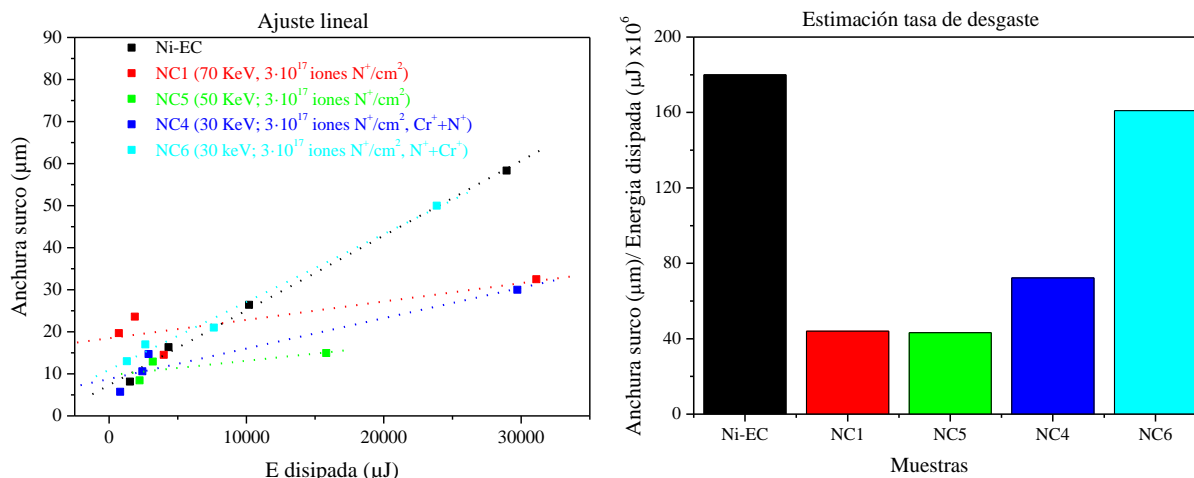


Figura 103. Izqda.) ajuste lineal; dcha.) estimación de la tasa de desgaste para el Ni-EC de referencia y Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ -muestras NC1, NC5, NC4 y NC6-.

En la figura 104 se comparan las imágenes obtenidas por perfilometría confocal para las muestra de referencia y el Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a 70 KeV, muestra NC1, correspondientes a los surcos de desgaste realizados con una carga de 50 mN durante 500 ciclos de deslizamiento. En dicha imagen se aprecia que ambos surcos presentan una morfología similar con una notable disminución en la anchura del surco cuando se incorporan iones Cr^+/N^+ al Ni-EC de referencia.

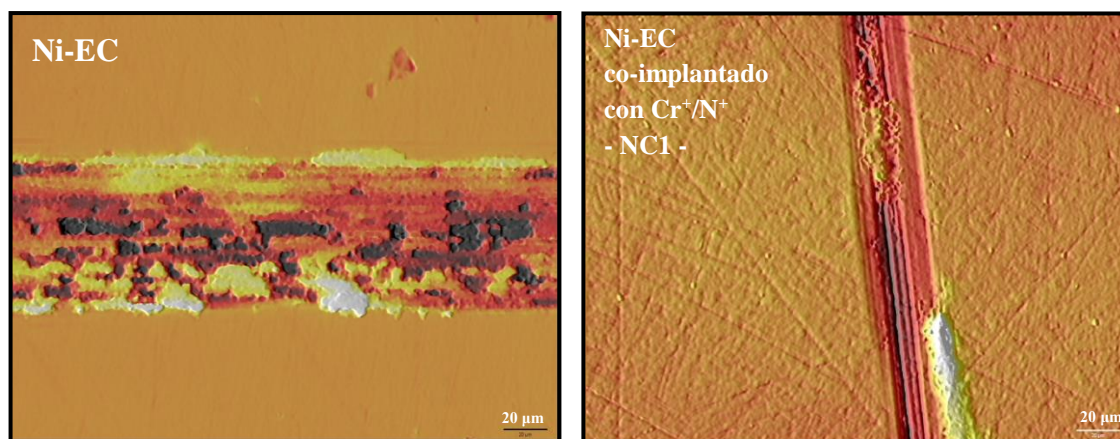


Figura 104. Topografía confocal de los surcos de desgaste para el Ni-EC de referencia y Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a 70 KeV y $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 , -muestra NC1-.
Imágenes obtenidas con el objetivo X50EPI.

La micrografía SEM del surco de desgaste correspondiente a la muestra NC1 -energía de implantación de nitrógeno de 70 KeV- se recoge en la figura 105. En dicha micrografía se distingue la presencia de surcos paralelos a la dirección de deslizamiento,

característicos del desgaste abrasivo. Los análisis EDS realizados en el interior y en el borde del surco de nuevo mostraban un bajo contenido en oxígeno, ~2-6% at.

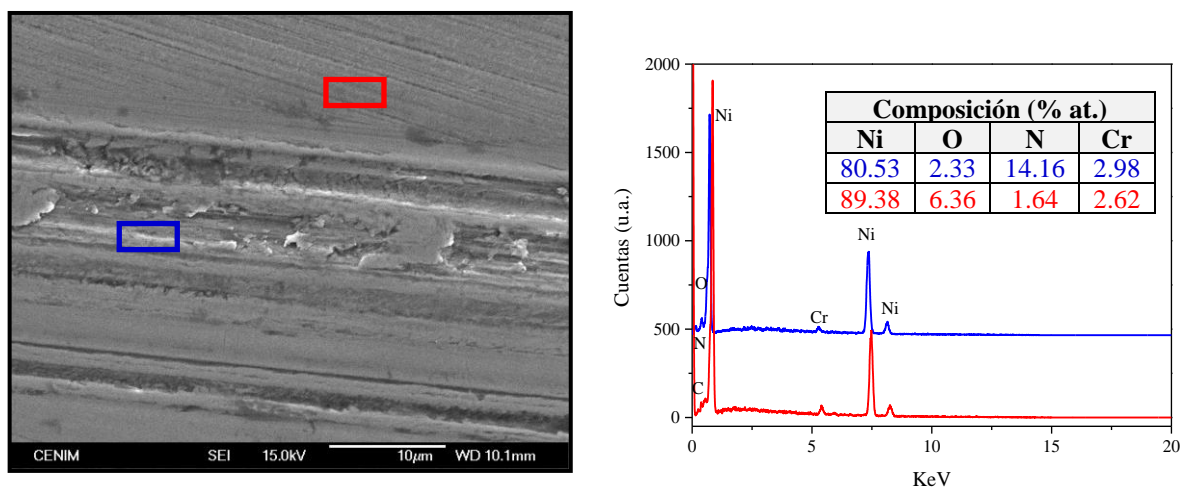


Figura 105. Micrografía electrónica de barrido y análisis EDS tras los ensayos desgaste en seco del Ni-EC co-implantado con Cr⁺/N⁺ a 70 KeV y 3·10¹⁷ iones N⁺/cm² -muestra NC1-.

Todos estos resultados, permiten concluir que la formación de nitruros de cromo y de níquel promueven una disminución notable de la tasa de desgaste. Además estas mejoras son mayores cuanto mayor es la energía de implantación de nitrógeno y por tanto mayor es la cantidad de nitrógeno incorporada en el níquel (NC1: ~36% at., NC5: ~17% at.), promoviendo una reducción de la tasa de desgaste del ~76% para las muestras implantadas a energías de 70 y 50 KeV (muestras NC1 y NC5, respectivamente) y del 60% aproximadamente cuando la co-implantación se realiza a energías de implantación de N⁺ de 30 KeV (muestra NC4).

6.4. Comportamiento frente a la tribocorrosión.

Las mejoras introducidas en las propiedades mecánicas y en la estabilidad química de algunos materiales suponen una mejora significativa del comportamiento frente al desgaste y a la corrosión. Sin embargo, cuando ambos factores mecánicos y electroquímicos, ocurren de manera simultánea, la pérdida de material puede aumentar debido a la sinergia que aparece entre ambos. Para el caso de los fenómenos de tribocorrosión, la pérdida de material se expresa mediante la siguiente ecuación [88, 108]:

$$V_T = W + C_0 + S_w + S_c \quad [\text{Ecuación 31}]$$

dónde: (V_T) es el volumen total desgastado, resultado de la suma del material eliminado debido al efecto puramente mecánico (W); a la pérdida de material debida exclusivamente a la corrosión (C_0); y al material perdido como resultado de las sinergias establecidas entre el factor mecánico y electroquímico (S). A su vez, la pérdida de material debida a esta sinergia, es consecuencia de dos términos: el incremento de la pérdida de material por efecto mecánico, acelerado por la corrosión (Sw); y el aumento de la pérdida de material debido a la corrosión, acelerado por factores mecánicos (Sc). Debido a la complejidad de los procesos de tribocorrosión, ambas contribuciones, Sw y Sc , son difíciles de determinar y cuantificar.

La utilización de técnicas electroquímicas durante los ensayos de desgaste realizados en un medio líquido, permite estudiar cómo afecta el desgaste a la actividad electroquímica del material y viceversa. Es decir, estudiar cómo afectan los procesos electroquímicos a las propiedades tribológicas del sistema tales como el coeficiente de fricción y/o el volumen total desgastado. Por tanto, la utilización simultánea de las técnicas electroquímicas durante la realización de los ensayos tribológicos constituye una herramienta muy útil para estimar algunos de los términos de la ecuación 31, contribuyendo a un mejor entendimiento de este proceso tan complejo que es la tribocorrosión.

Como se detalla en la descripción experimental, capítulo 5, para la realización del estudio del comportamiento frente a la tribocorrosión, se han empleado dos metodologías de trabajo que utilizan las técnicas electroquímicas de forma simultánea a la realización de los ensayos de desgaste en medios agresivos. Estas metodologías son la medida del potencial a circuito abierto (OCP, en su acrónimo en inglés) y el control potencioestático catódico.

La medida de potencial a circuito abierto tiene la ventaja de que no perturba al material cuyo desgaste se está evaluando. La medida consiste en el registro de las variaciones del potencial del electrodo de trabajo, muestra analizada, con respecto a un electrodo de referencia cuyo potencial es estable y conocido. Durante el ensayo de tribocorrosión, el potencial registrado durante el deslizamiento es el potencial mixto que se establece entre las áreas anódicas, áreas sometidas al daño mecánico, y las áreas catódicas que rodean el surco de desgaste.

En el ensayo bajo control potencioestático, se impone un potencial catódico constante durante todo el ensayo de desgaste en el medio agresivo. Esto se realiza para establecer

unas condiciones electroquímicas bien definidas, que inhiben la reacción anódica y por lo tanto la disolución del metal. De este modo es posible determinar los cambios en la fricción derivados de la presencia del medio agresivo, pero inhibiendo la disolución del material, su corrosión. En el presente trabajo se ha aplicado un potencial catódico de -0.230 V/SCE, para determinar el volumen desgastado debido únicamente a efectos mecánicos, pero teniendo en cuenta la posible acción lubricante del electrolito. El potencial aplicado se encuentra en un rango comprendido entre -75 y -100 mV/SCE por debajo de los potenciales de corrosión de las muestras previamente analizadas con el fin de asegurar que la reacción anódica y por tanto la corrosión del Ni-EC ha sido inhibida.

En este apartado se recogen los resultados del comportamiento al desgaste en presencia de medios agresivos correspondientes a las muestras de Ni-EC implantadas con Cr^+ y/o N^+ que mostraron mejoras en la dureza, en el desgaste y en la resistencia a la corrosión en soluciones de pH neutro y ácido.

En la tabla XVII se recogen las muestras que han sido evaluadas mediante ensayos de tribocorrosión.

Tabla XVII. Muestras ensayadas en tribocorrosión.

Iones	Muestra	Energía Cr^+ (KeV)	Dosis Cr^+ (iones/cm ²)	Energía N^+ (KeV)	Dosis N^+ (iones/cm ²)	Orden iones co-implantados
Ni-EC	Ni-EC	-	-	-	-	-
Cr^+	C5	140	$3 \cdot 10^{17}$	-	-	-
Cr^+/N^+	N1	-	-	70	$3 \cdot 10^{17}$	-
	N4	-	-	30	$3 \cdot 10^{17}$	-
	NC1	140	$3 \cdot 10^{17}$	70	$3 \cdot 10^{17}$	$\text{Cr}^+ \rightarrow \text{N}^+$
	NC4	140	$3 \cdot 10^{17}$	30	$3 \cdot 10^{17}$	$\text{Cr}^+ \rightarrow \text{N}^+$
	NC6	140	$3 \cdot 10^{17}$	30	$3 \cdot 10^{17}$	$\text{N}^+ \rightarrow \text{Cr}^+$

6.4.1. Medidas de potencial a circuito abierto.

Los coeficientes de fricción correspondientes a las muestras analizadas en un ensayo de desgaste bidireccional con una carga aplicada de 50 mN y 250 ciclos deslizados (1500 segundos) en una solución de 0.03 M de NaCl de pH ácido se recogen en la figura 106. En dicha figura se observa que el Ni-EC de referencia presenta un coeficiente de fricción más bajo en comparación con los ensayos de desgaste en seco. El COF disminuye desde un valor medio de 0.5 (desgaste en seco) a un valor de 0.25 (tribocorrosión), debido al efecto lubricante que ejerce el medio. Esta misma tendencia se observa para las muestras implantadas con N^+ y co-implantadas con Cr^+/N^+ ,

independientemente de las condiciones de implantación utilizadas. Por el contrario, la muestra implantada con cromo -muestra C5- tiene un coeficiente de fricción ligeramente mayor al descrito en el ensayo en seco, en condiciones análogas de carga y ciclos deslizados.

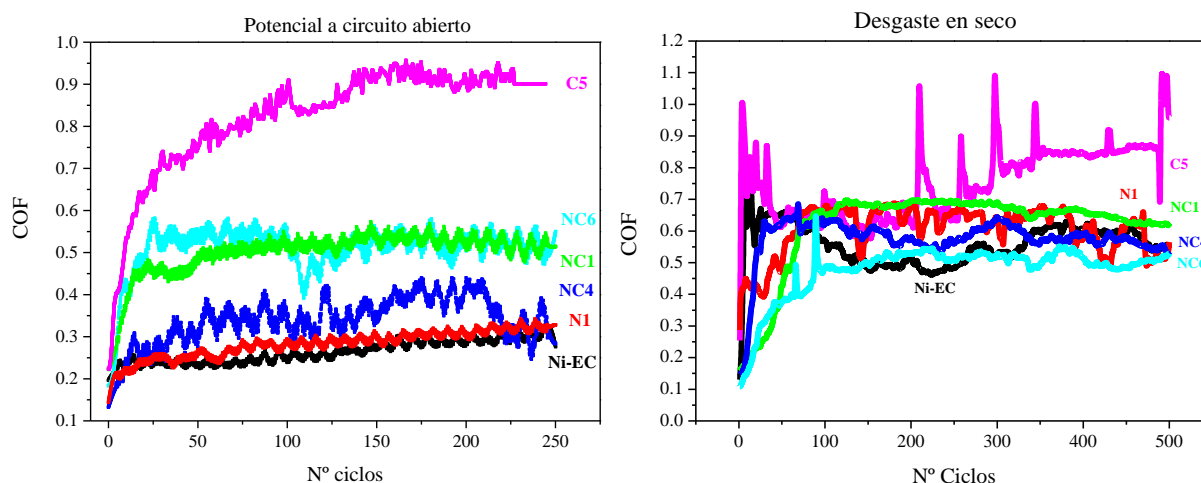


Figura 106. Variación del COF durante los ensayos de: izqda.) tribocorrosión bajo control potenciostático catódico en medio ácido; dcha.) desgaste en seco.

La variación del OCP registrada durante el ensayo de desgaste en medio ácido, describe tres etapas bien diferenciadas, figura 107, tanto en la muestra de referencia, Ni-EC, como en la mayoría de las muestras implantadas.

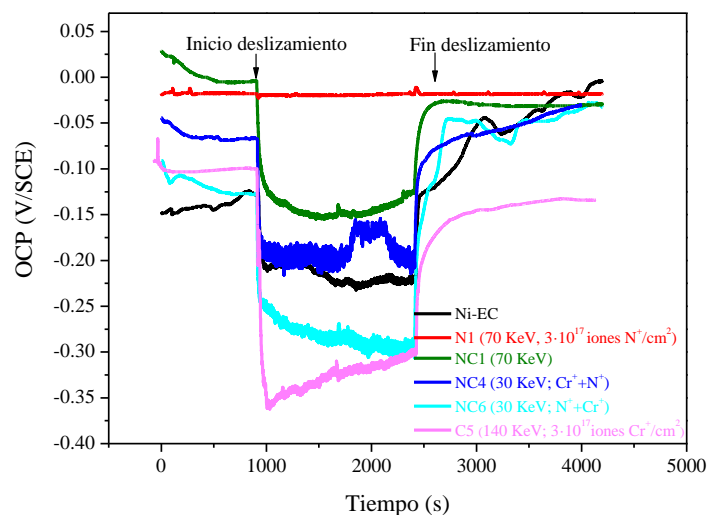


Figura 107. Variación del potencial a circuito abierto respecto del tiempo durante los ensayos de deslizamiento en medio ácido.

I). Antes de iniciar el deslizamiento. El potencial a circuito abierto es el característico del material en el medio ácido, coincidiendo con el registrado en la curva de polarización. Para las muestras implantadas con cromo y co-implantadas con Cr^{+}/N^{+} el

potencial se corresponde con el que presentan en estado pasivo debido al carácter protector que le confiere la película de óxido formada en el medio estudiado.

En este sentido, la co-implantación realizada primero con N^+ y luego con Cr^+ - muestra NC6-, presenta en comparación con las demás condiciones un menor potencial a circuito abierto de aproximadamente -125 mV/SCE antes del inicio del deslizamiento. Sin embargo, esto no implica que su comportamiento vaya a ser peor, puesto que este parámetro solo aporta información termodinámica del sistema y no de la cinética del proceso corrosivo.

II. Al aplicar la carga e iniciar el deslizamiento, el potencial a circuito abierto experimenta en general un abrupto descenso en sentido catódico, como consecuencia de la rotura y/o eliminación parcial de la película pasiva por el efecto de la carga [163-166]. Durante el deslizamiento, el valor del potencial registrado es en realidad el potencial mixto, resultante del acoplamiento galvánico entre el área catódica -pasiva- que rodea al surco de desgaste, y el propio surco que constituye la zona anódica -activa- como consecuencia de la pérdida de la película de óxido pasiva por efecto del daño mecánico ocasionado por el deslizamiento bajo carga.

En todas las muestras implantadas con cromo y nitrógeno se aprecia este desplazamiento del potencial, en mayor o menor medida, excepto para la muestra N1 implantada sólo con nitrógeno. La disminución más acusada del potencial se describe en la muestra C5, implantada con cromo en condiciones de saturación. En esta muestra, la incorporación de cromo promovía la formación de un óxido de cromo estable en medios ácidos. Por tanto, esta caída más abrupta de potencial parece estar relacionada con la formación de un par galvánico más severo entre la zona aneja al surco de desgaste recubierta por una capa pasiva enriquecida en cromo, y el surco (área activa) cuyo contenido de cromo disminuye, y desaparece a medida que el surco se hace más profundo.

Por el contrario, para la muestra implantada solo con N^+ , muestra N1, el potencial a circuito abierto se mantiene constante durante todo el ensayo, independientemente de que exista o no carga aplicada. Este comportamiento parece estar relacionado con la localización preferencial de los nitruros de níquel en la zona más externa de la superficie que se observaba en los resultados de RBS, tabla XI. De manera que tanto la aplicación de la carga como el inicio del deslizamiento, no suponen la rotura de una capa pasiva, sino la generación de un daño mecánico en una superficie

electroquímicamente activa, de manera que tanto el surco de desgaste como la zona aneja poseen un potencial similar y, como consecuencia, el potencial mixto es del mismo orden.

Es importante señalar que el valor del potencial mixto resultante del acoplamiento galvánico entre las áreas activas sometidas a desgaste y las zonas pasivas, depende de diversos factores [107, 166, 167]:

A) Es característico de las áreas desgastadas y de las zonas en las que el material se encuentra en estado pasivo.

En este caso, el potencial a circuito abierto del Ni-EC implantado con Cr^+ , muestra C5, antes de iniciar el deslizamiento es de aproximadamente -333 mV mV/SCE , lo cual no significa que, aunque el potencial sea el más catódico de todos en las muestras estudiadas, su comportamiento frente a la tribocorrosión sea la peor.

B) La relación entre el área activa producida durante el deslizamiento y el área pasiva aneja.

En materiales pasivos como los aceros inoxidable, al aumentar la carga normal durante el deslizamiento se produce un aumento del área de la superficie desgastada que desplaza el potencial en sentido catódico [168, 169]. En los ensayos realizados en el presente trabajo, la carga normal aplicada se mantuvo constante en todos los casos, y por tanto, el área desgastada será previsiblemente mayor en las muestras que presentan un menor grado de endurecimiento respecto al Ni-EC de referencia. Esto es precisamente lo que se aprecia en la muestra C5 correspondiente al Ni-EC implantado con cromo, que describe el mayor descenso de potencial dando lugar a una diferencia de aproximadamente 90 mV respecto del Ni-EC sin tratar.

C) El mecanismo y la cinética de las reacciones anódicas y catódicas en las áreas desgastadas y en estado pasivo, respectivamente.

En la figura 107, se observa que la velocidad a la que el potencial a circuito abierto decae al iniciar el deslizamiento es mayor que la velocidad de recuperación al final del deslizamiento. Este hecho pone de manifiesto que los distintos procesos asociados a los desplazamientos de potencial al iniciar y finalizar el deslizamiento presentan diferente cinética de reacción.

Es decir, al inicio, se produce la eliminación rápida de la película de óxido por efecto del deslizamiento mecánico, en comparación con el fenómeno de formación de un nuevo estado de equilibrio en la superficie que se produce al terminar el deslizamiento.

Pese a que el potencial a circuito abierto sólo proporciona información termodinámica del sistema, tiene la ventaja frente a otras técnicas electroquímicas, que permite el estudio del material que se desgasta en el medio agresivo de forma análoga a los sistemas reales, sin perturbar al sistema y, por tanto, el volumen total desgastado tras este ensayo proporciona una idea de qué material es más resistente a los fenómenos combinados de corrosión - desgaste.

III. Al terminar el deslizamiento y eliminar la carga aplicada, los valores de potencial tienden a los valores de OCP registrados antes de aplicar la carga, indicando un nuevo estado de equilibrio. No obstante, se ha de tener en cuenta que la velocidad para alcanzar este nuevo estado de equilibrio, o incluso de repasivación de la superficie del material si fuera posible, puede verse influenciada por el efecto del acoplamiento galvánico entre la zona pasiva y activa del material [163]. Es importante tener en cuenta que la recuperación de la superficie en las zonas donde se ha eliminado el óxido por efecto de la fricción también depende del medio en el que se esté estudiando el proceso de tribocorrosión, así como de las especies formadas.

Además de las medidas electroquímicas registradas durante el ensayo de desgaste en un medio agresivo, al final del mismo las muestras también fueron evaluadas mediante perfilometría confocal para establecer cuál de ellas presentaba un mejor comportamiento frente a la tribocorrosión.

A partir de las topografías obtenidas de los surcos de desgaste, midiendo la anchura y la longitud del surco en tres secciones representativas, se determinó la tasa de desgaste mediante la siguiente ecuación.

$$K \left(\frac{\mu m^3}{N \cdot m} \right) = \frac{V}{F \cdot d} \quad \text{[Ecuación 32]}$$

dónde: F , es la fuerza aplicada en Newton; d , es la distancia deslizada en metros y V , es el volumen total desgastado en m^3 .

Una vez calculado el volumen asociado a cada sección, se estima el valor medio del volumen, y se extrapola a la longitud total del surco.

En la figura 108 se muestra la topografía y el perfil de la huella generada tras los ensayos de desgaste en potencial a circuito abierto, correspondiente a la muestra NC1, Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a energías de 70 KeV de N^+ . Esta imagen es representativa del aspecto topográfico de todas las condiciones de implantación estudiadas. El perfil del surco de desgaste se caracteriza por la presencia de picos en sus bordes, que son característicos de materiales que sufren deformación plástica en condiciones deslizamiento bajo carga mecánica. Estas deformaciones plásticas ocurridas en materiales dúctiles como el níquel provocan en general tasas de desgaste mayores en los materiales que las presentan [166, 170].

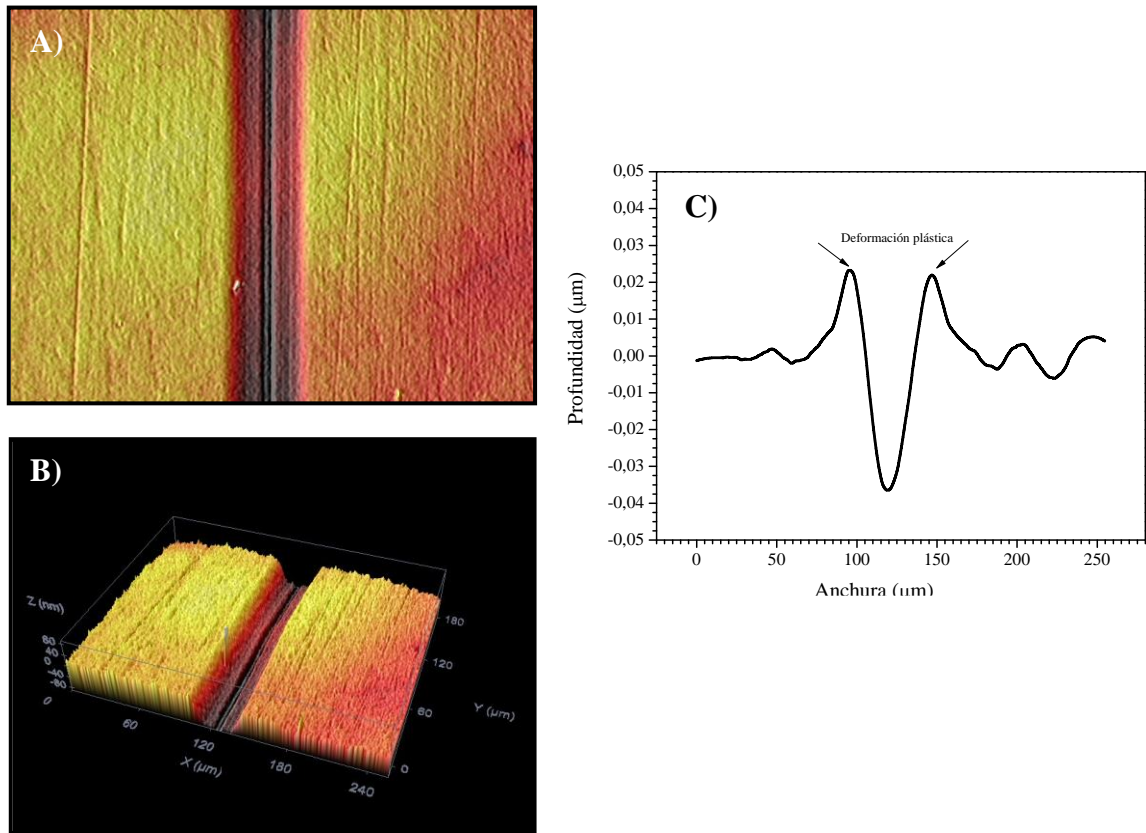


Figura 108. A) topografía, b) vista isométrica; c) perfil de la huella generada tras el ensayo de deslizamiento en medio ácido a potencial a circuito abierto para el Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a energías de 70 KeV de N^+ - muestra NC1-. Imágenes tomadas con el objetivo X50EPI.

En la figura 109, se comparan la anchura y la profundidad de los surcos de desgaste obtenidas para cada una de las muestras evaluadas. En dicha figura se aprecia que tanto la anchura como, sobre todo, la profundidad del surco disminuye con la co-implantación de Cr^+/N^+ .

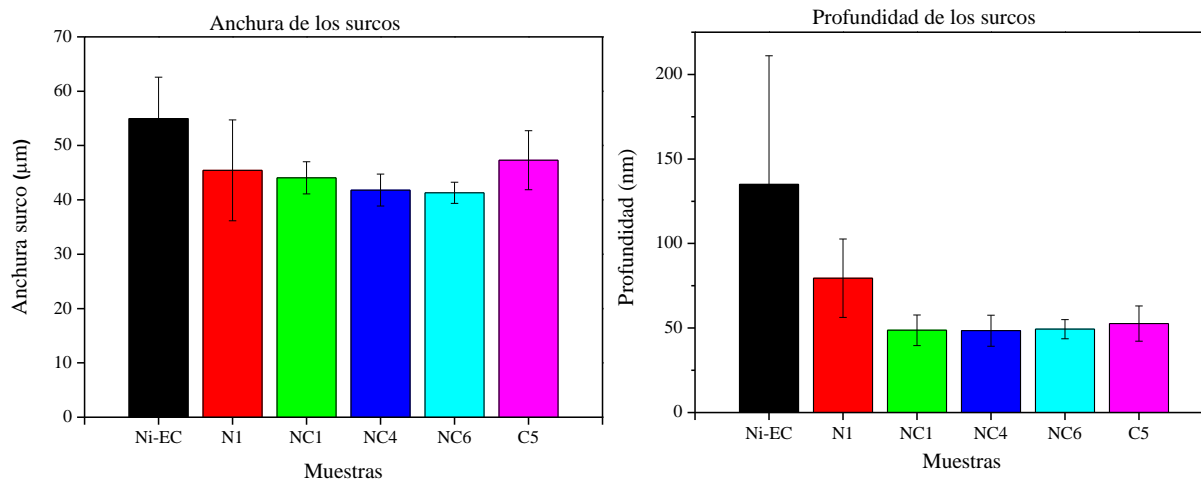


Figura 109. Comparación de: izqda.) anchuras de los surcos de desgaste; dcha.) profundidades obtenidas en los surcos de desgaste tras el deslizamiento en medio ácido a potencial a circuito abierto.

Si tenemos en cuenta los perfiles de composición que obtuvimos mediante el análisis GDL (figuras 61-63), se observa que, en ningún caso, la profundidad de los surcos de desgaste es superior al espesor de la superficie tratada. Es decir que, para cada una de las condiciones de implantación evaluadas, la profundidad medida de los surcos de desgaste tras estos ensayos de tribocorrosión a potencial a circuito abierto, se halla dentro del espesor de capa tratada descrito por los perfiles de concentración de Cr^+ y/o N^+ .

La tasa de desgaste estimada como el volumen total desgastado por distancia deslizada y unidad de carga aplicada, se recoge en la figura 110. En dicha figura se observa que en todos los casos hay una disminución de la tasa de desgaste por efecto de la implantación, aunque las tasas de desgaste más bajas se obtienen para las muestras co-implantadas con Cr^+/N^+ . La combinación de propiedades que supone la presencia de una capa pasiva reforzada por la presencia de óxido de cromo y el aumento de la dureza obtenida gracias a la formación de nitruros permite mejorar el comportamiento frente a la tribocorrosión del Ni-EC en medios ácidos.

Pese a que la implantación con N^+ promueve un aumento de la dureza del níquel y reduce el desgaste en seco respecto del Ni-EC sin tratar, en una solución de pH ácido, la tasa de desgaste es mayor en comparación con las muestras co-implantadas, sugiriendo que, en un medio de pH ácido, el medio agresivo contribuye a aumentar la tasa de material perdido por efecto de la corrosión. Análogamente, pese a que implantación de cromo no promueve un endurecimiento del Ni, la tasa de desgaste de la muestra C5 es

menor que la del Ni-EC sin tratar, aunque todavía superior a la de las muestras co-implantadas o implantada solo con nitrógeno. Este resultado parece indicar que la mayor estabilidad química de la capa de óxido, reduce el término relativo a la cantidad de material eliminado por efecto de la corrosión, C , y su factor sinérgico. Lógicamente, la falta de endurecimiento superficial, no permite reducir el desgaste tanto como en las muestras co-implantadas.

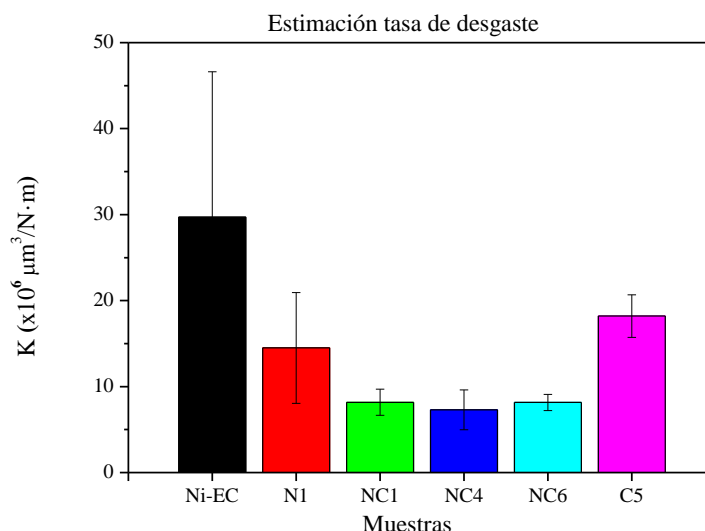


Figura 110. Tasa de desgaste tras los ensayos de deslizamiento en medio ácido a potencial a circuito abierto.

El análisis mediante SEM de los surcos de desgaste correspondientes a las muestras ensayadas en tribocorrosión en condiciones de potencial a circuito abierto, permitió establecer la morfología del ataque y obtener información sobre el mecanismo de desgaste implicado en cada caso.

El Ni-EC de referencia, figura 111, presenta un cambio en la morfología del surco de desgaste respecto del ensayo en seco. En el interior del surco no se distinguen los arañazos característicos de un proceso de desgaste abrasivo que se veían en el desgaste en seco, tan solo se aprecian algunas picaduras provocadas por el medio agresivo de pH ácido.

La anchura del surco de desgaste -50 μm- es del mismo orden a la obtenida en los ensayos en seco, en donde se registraban anchuras medias comprendidas entre 20-60 μm para los ensayos realizados con una carga aplicada de 50 mN y 100-500 ciclos, respectivamente.

El análisis EDS realizado en el interior del mismo, indica un mecanismo de desgaste de tipo oxidativo con presencia de oxígeno en el interior de la huella, aunque en menor proporción que en el desgaste en seco ($\sim 18\%$ at.).

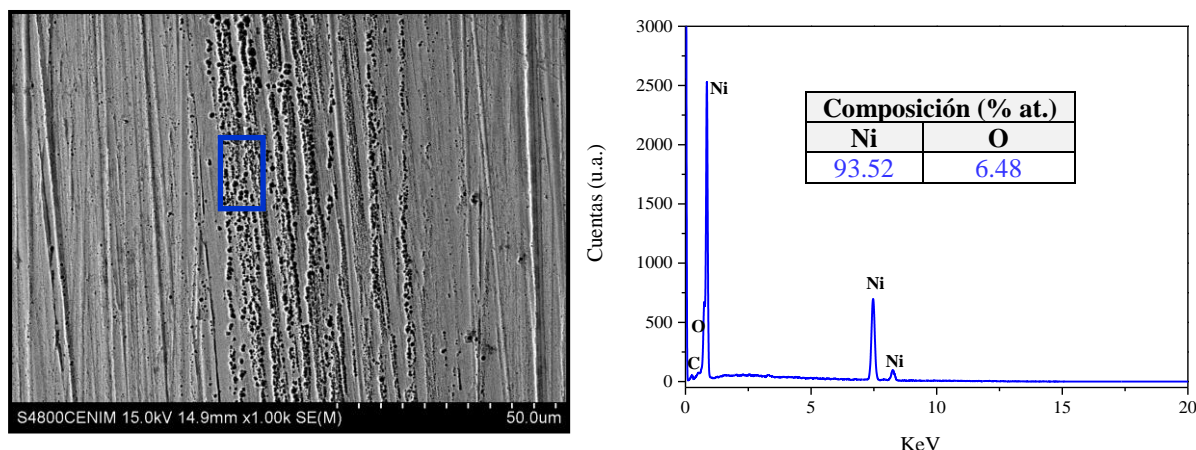


Figura 111. Micrografía electrónica de barrido y análisis EDS de la superficie de desgaste generada en el Ni-EC de referencia tras los ensayos de deslizamiento en medio ácido bajo potencial a circuito abierto.

Por el contrario, la huella de desgaste correspondiente a la muestra C5, implantada solo con cromo, tras los ensayos de tribocorrosión a potencial a circuito abierto presenta características similares a la obtenida en los ensayos de desgaste en seco, figura 112. En este caso, la profundidad del surco es de ~ 48 nm y su anchura es de aproximadamente $47\text{ }\mu\text{m}$, valor que no difiere significativamente de los obtenidos en desgaste en seco bajo cargas de 50 mN para 100-500 ciclos donde la anchura de la huella está comprendida entre $15\text{-}70\text{ }\mu\text{m}$.

En la figura 112, se distinguen arañazos que discurren paralelos a la dirección de deslizamiento propios de un desgaste abrasivo. No obstante, el análisis EDS realizado en zonas diferentes del surco de desgaste, indica un bajo contenido en oxígeno $\sim 4\%$ at., en comparación con la muestra ensayada en seco que es $\sim 11\%$ at. lo que podría estar relacionado con el menor calentamiento local de la superficie del material durante los ensayos de desgaste en seco. El tipo de desgaste es abrasivo, análogo al ensayo en seco, sin que se aprecien zonas de material desprendido y redepositado en los bordes del surco.

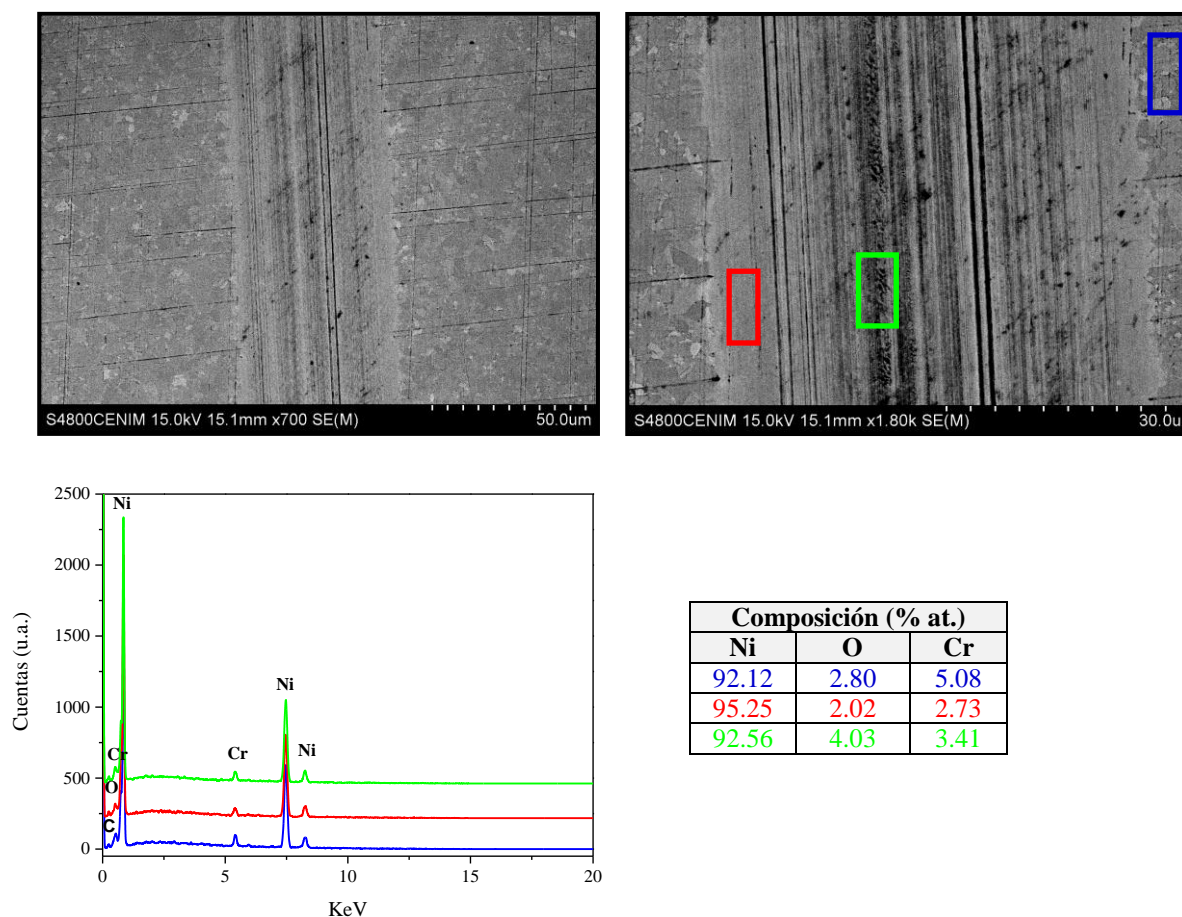


Figura 112. Micrografías electrónicas de barrido y análisis EDS de la superficie de desgaste generada en el Ni-EC implantado con Cr^+ -muestra C5- tras los ensayos de deslizamiento en medio ácido bajo potencial a circuito abierto.

La muestra N1, implantada con nitrógeno a 70 KeV, presenta una huella de desgaste apenas visible, figura 113, que se manifiesta como un pulido superficial. Su morfología superficial y composición, cambian notablemente respecto al ensayo en seco. En dicho ensayo en seco, en el surco de desgaste, se distinguían arañazos paralelos al deslizamiento característicos del proceso abrasivo, que no se apreciaban en este caso.

La anchura del surco obtenida tras los ensayos de deslizamiento en medio ácido y en condiciones de potencial a circuito abierto es de $45\ \mu\text{m}$, valor superior al obtenido en los ensayos de desgaste en seco donde para cargas de 50 mN y 100-500 ciclos la anchura de los surcos es de 7-17 μm , respectivamente. Su profundidad es prácticamente la mitad del valor descrito para el surco correspondiente a la muestra Ni-EC en condiciones similares. Esta profundidad, del orden de 80 nm, indica que solo una parte de la capa implantada ha sido eliminada, ya que el máximo contenido de nitrógeno se localizaba a una profundidad de 78 nm y se anula completamente a una profundidad de 200 nm según los resultados del análisis GDL (figura 53).

Además, el contenido de nitrógeno en el surco de desgaste en seco era superior al registrado en el surco tras el ensayo de tribocorrosión bajo potencial a circuito abierto, ~12% at. y ~4% at., respectivamente. El contenido en nitrógeno en el interior del surco, resultado del ensayo de tribocorrosión, es menor que el descrito en los perfiles de concentración obtenidos por GDL para esa profundidad. Esto es debido a que los análisis EDS están realizados a 15 KeV, tensión para la cual el haz alcanza una profundidad superior al espesor de la capa tratada que queda en el surco. Se trata por tanto de un análisis cualitativo que podría estar indicando la concentración de nitrógeno que proviene de profundidades superiores a los 100 nm, dado que concentraciones de nitrógeno del 4% aparecen a 150 nm según los perfiles de GDL.

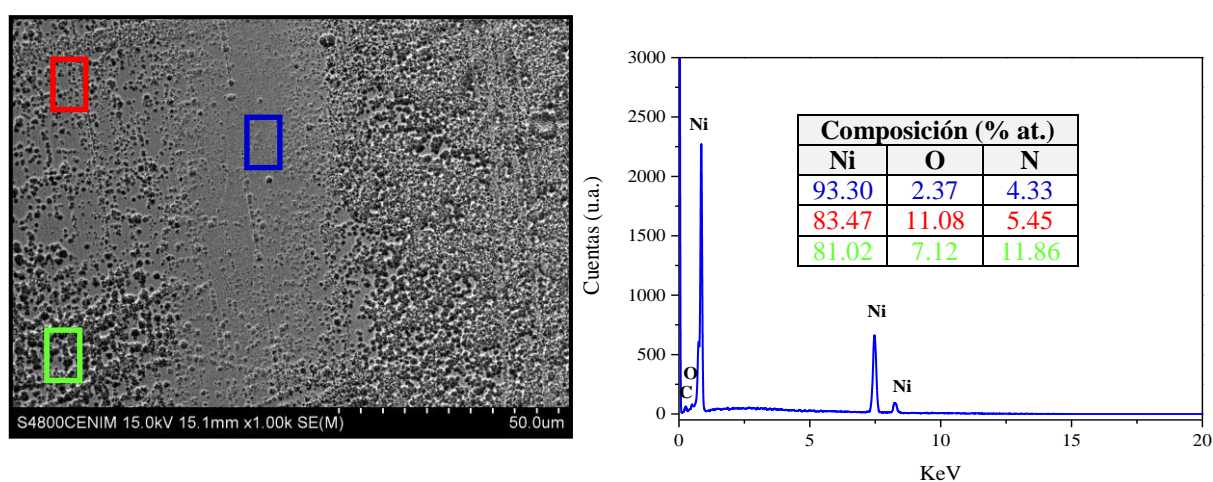


Figura 113. Micrografía electrónica de barrido y análisis EDS de las superficies de desgaste generada en el Ni-EC implantado con N^+ -muestra N1- tras los ensayos de deslizamiento en medio ácido bajo potencial a circuito abierto.

Para la muestra NC1 -co-implantada con Cr^+/N^+ a alta energía de implantación de N^+ (70 KeV)-, el surco resultante del ensayo de desgaste en la disolución de pH ácido y en el potencial de circuito abierto, presenta arañazos paralelos a la dirección del deslizamiento característicos de un proceso de abrasión por dos cuerpos, figura 114. Para esta condición de co-implantación la anchura y la profundidad del surco son del orden de 44 μm y 49 nm, respectivamente. Según los análisis GDL realizados previamente, figura 61, a dicha profundidad la concentración de Cr y N es de 35 % at., y 20 % at, respectivamente.

El análisis EDS indica que el contenido de nitrógeno y cromo disminuyen en el interior del surco en comparación con el borde y la zona aneja coincidiendo, de forma cualitativa, con los análisis de GDL realizados previamente donde la incorporación de cromo y nitrógeno es menor en la superficie del níquel y, describiendo además un

mayor contenido en oxígeno en la zona de los bordes de la huella de desgaste. Si se compara la composición obtenida mediante EDS con el perfil de composición descrito en GDL se observa que la composición de ~17% at. N, ~2% at. Cr se correspondería a la composición localizada a una profundidad de 150 nm. Esto implica que, al igual que sucedía para el Ni-EC implantado con nitrógeno, el análisis cualitativo realizado mediante EDS obtiene información de una profundidad mayor derivada del potencial de aceleración empleado para el microanálisis.

De acuerdo a la morfología del surco el mecanismo de desgaste es de tipo abrasivo, en contraposición al mecanismo abrasivo-oxidativo que se observaba en el ensayo de deslizamiento en seco.

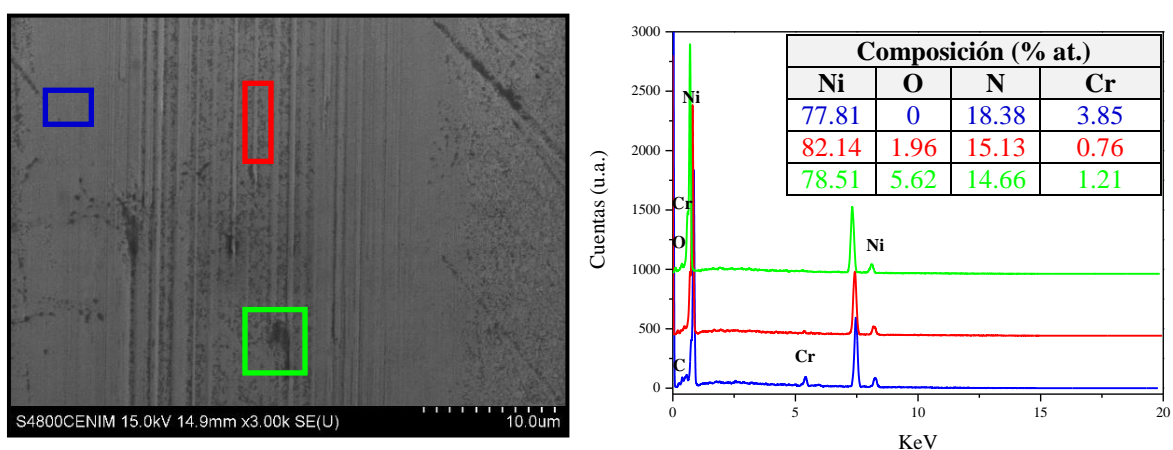


Figura 114. Micrografía electrónica de barrido y análisis EDS de la superficie de desgaste generada en el Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a 70 KeV -muestra NC1- tras los ensayos de deslizamiento en medio ácido bajo potencial a circuito abierto.

Por el contrario, para la muestra NC4, co-implantada con una menor energía de implantación de N^+ , 30 KeV, la morfología del surco cambia respecto al ensayo en seco y a la muestra descrita en párrafos anteriores en medio ácido, figura 115. Su anchura -40 μm -, y profundidad -48 nm- es del mismo orden que en la muestra NC1 evaluada anteriormente. En cambio, la anchura del surco de desgaste es ligeramente superior a la obtenida en la misma muestra en el ensayo de desgaste en seco donde este parámetro era del orden de 10-30 μm para 50 mN de carga deslizada y 100-500 ciclos, respectivamente.

Además, en dicha figura 115 se observa un surco de aspecto suave característico de un efecto de pulido de la superficie, similar al de la muestra N1 -figura 113-, en cuyos bordes se distingue la acumulación de material.

La composición en las distintas zonas del surco de desgaste indica la misma composición en el interior del surco que en los bordes, hecho que sugiere que se trate en realidad de material del interior del surco acumulado en sus bordes. No obstante, llama la atención la ausencia de nitrógeno y el bajo contenido de cromo en el interior del surco, dada la profundidad del mismo, ~50 nm. A dicha profundidad, según los perfiles de GDL, estaríamos en las proximidades del máximo de concentración de ambos elementos que para esta muestra se encuentran solapados. Al igual que en muestras anteriores los análisis EDS indican una composición que corresponde a una profundidad de análisis de ~150 nm, según los análisis GDL, figura 61, donde la presencia de cromo y nitrógeno es prácticamente nula. Por tanto, conviene recordar una vez más que la composición obtenida por EDS del surco de desgaste en estas capas implantadas es meramente cualitativa.

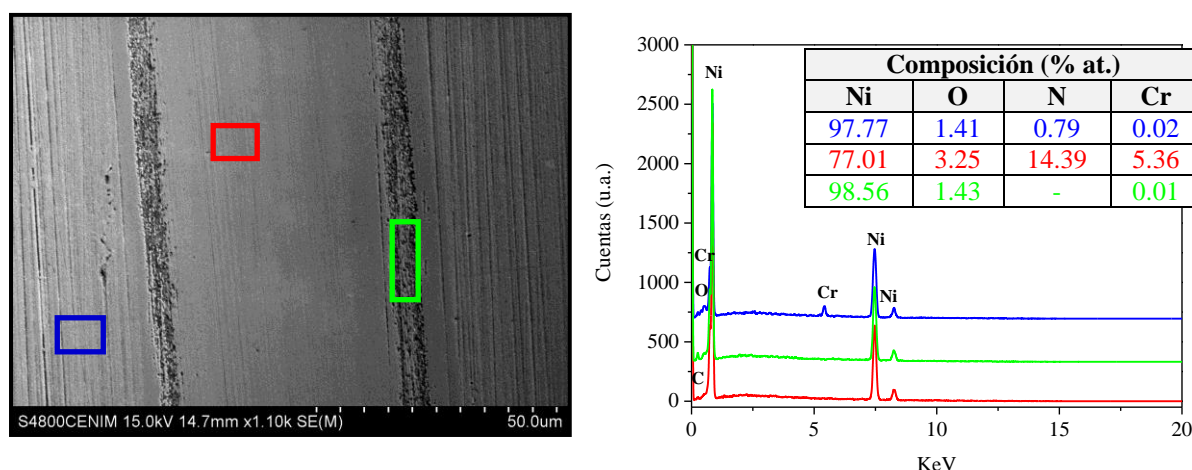


Figura 115. Micrografía electrónica de barrido y análisis EDS de la superficie de desgaste generada en el Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a 30 KeV -muestra NC4- tras los ensayos de deslizamiento en medio ácido bajo potencial a circuito abierto.

Finalmente, la muestra NC6 análoga a la muestra NC4, pero con el orden de implantación invertido, N^+ seguido de Cr^+ , presenta una huella de desgaste con arañazos paralelos a la dirección de deslizamiento, figura 116, sugiriendo un mecanismo de desgaste abrasivo. La anchura del surco, 40 μm , se encuentra en el mismo rango que el obtenido en el ensayo de desgaste en seco (20-50 μm ; 100-500 ciclos de deslizamiento).

El análisis EDS realizado dentro y fuera del surco muestra de forma cualitativa una disminución en el contenido de cromo en el interior del mismo, mientras que el contenido de nitrógeno, níquel y oxígeno se mantienen constante.

Al igual que sucede para las demás condiciones de co-implantación evaluadas el mecanismo de desgaste observado tras los ensayos de tribocorrosión a potencial a circuito abierto es de tipo abrasivo.

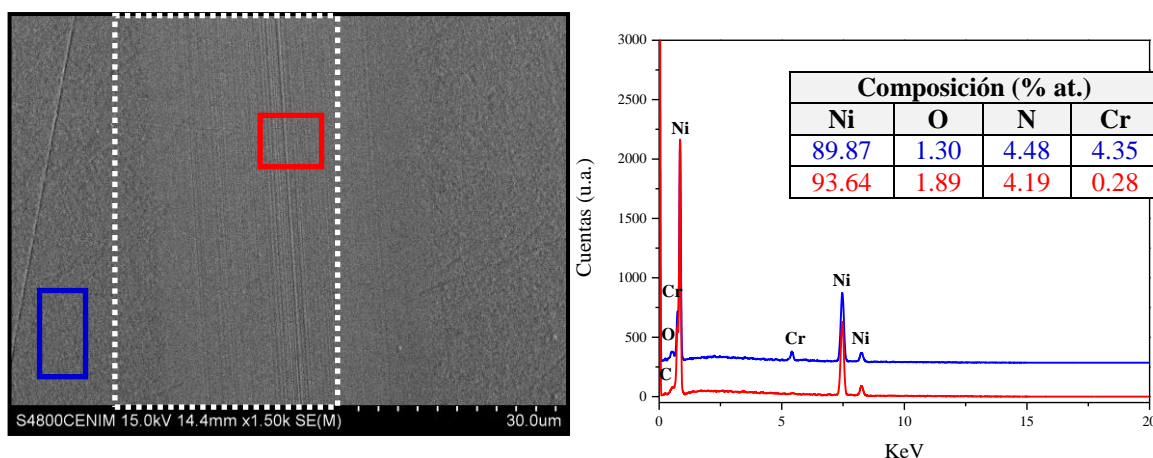


Figura 116. Micrografía electrónica de barrido y análisis EDS de la superficie de desgaste generada en el Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ y modificando el orden de iones -muestra NC6- tras los ensayos de deslizamiento en medio ácido bajo potencial a circuito abierto.

6.4.2. Ensayos bajo control potencioestático catódico.

La aplicación de un potencial catódico durante los ensayos de tribocorrosión permite evaluar el desgaste cuando las condiciones del tribocontacto cambian por efecto del medio, pero, suprimiendo su actividad corrosiva. Por esta razón, el comportamiento frente al desgaste de los materiales puede diferir del que se describe en condiciones de ensayo de potencial de circuito abierto. Cabe destacar que la aplicación del potencial catódico modifica el estado superficial del material, estableciendo unas condiciones de contacto diferentes a las que se dan cuando un sistema se corroe libremente. En estas condiciones, la pérdida total del material se deberá únicamente a la componente debida a efectos mecánicos, W , pero teniendo en cuenta el efecto de lubricación ejercido por el medio. Esta metodología de ensayo permite estimar la contribución del desgaste mecánico, al desgaste total, que se produce en un proceso de tribocorrosión [171].

Con el fin de estimar el volumen desgastado debido únicamente a efectos mecánicos, W , se aplicó un potencial de -0.230 V/SCE , para obligar a las muestras a comportarse como un cátodo inhibiendo su disolución.

La variación de los coeficientes de fricción obtenidos bajo control potencioestático catódico, figura 117, muestran cambios respecto de los ensayos realizados en seco en las mismas condiciones de carga y de deslizamiento. Debido al efecto de lubricación

que ejerce el medio, los coeficientes de fricción registrados son más bajos que los registrados en desgaste en seco, al igual que sucedía en los ensayos a potencial a circuito abierto. En general, se observa que para todas las condiciones de implantación iónica el coeficiente de fricción después de la etapa inicial de rodadura, describe un valor del COF que se mantiene constante hasta el final del ensayo de deslizamiento. No obstante, la muestra C5, implantada con Cr^+ , exhibe algunas diferencias respecto a este comportamiento descrito. Su COF aumenta progresivamente durante los primeros 100 ciclos hasta alcanzar un valor medio de 0.7, valor que se mantiene hasta el final.

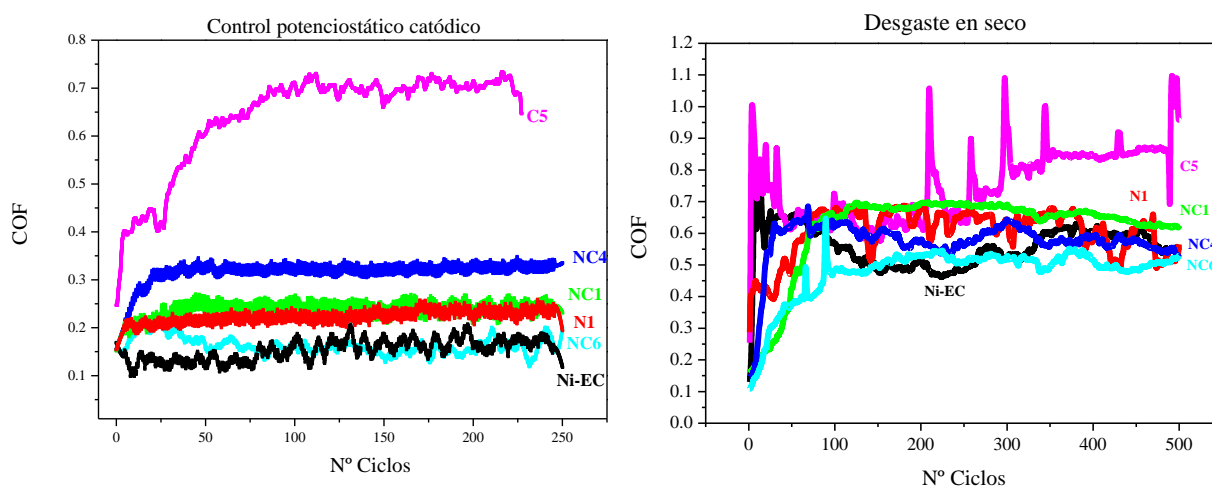


Figura 117. Variación del COF durante los ensayos de: izqda.) tribocorrosión bajo control potencioestático catódico en medio ácido; dcha.) desgaste en seco.

Por otro lado al comparar los COF obtenidos bajo control potencioestático catódico y potencial a circuito abierto, figura 118, se observa que para el Ni-EC implantado con Cr^+ y co-implantado con Cr^+/N^+ en las muestras C5, NC1 y NC6 respectivamente, el COF registrado bajo control potencioestático catódico es inferior al registrado a potencial a circuito abierto, sugiriendo que la supresión de la reacción anódica de disolución del metal modifica el tribocontacto, registrando exclusivamente el efecto lubricante que ejerce el medio.

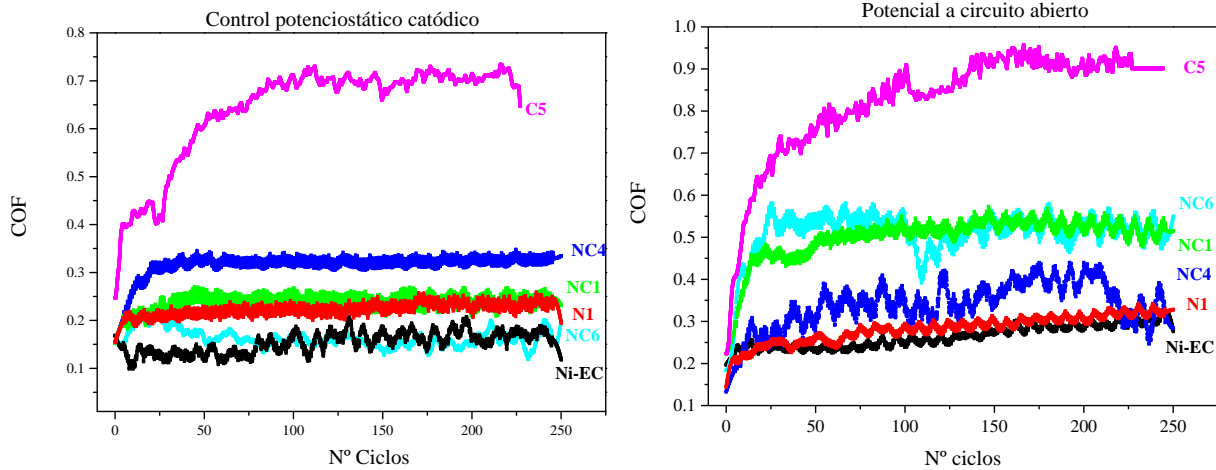


Figura 118. Variación del COF durante los ensayos de: izqda.) tribocorrosión bajo control potencioestático catódico; dcha.) tribocorrosión a potencial a circuito abierto en medio ácido.

La figura 119 muestra la topografía y el perfil de las huellas de desgaste, obtenidas mediante perfilometría confocal a 50 aumentos correspondientes al ensayo realizado en condiciones de polarización catódica de la muestra NC1, co-implantada con Cr^+/N^+ a energías de 70 KeV. En dicha figura se aprecia que al igual que en el ensayo realizado en condiciones de potencial de circuito abierto el perfil de la huella muestra dos picos muy pronunciados en los bordes que característicos de materiales que presentan una deformación plástica bajo condiciones de carga.

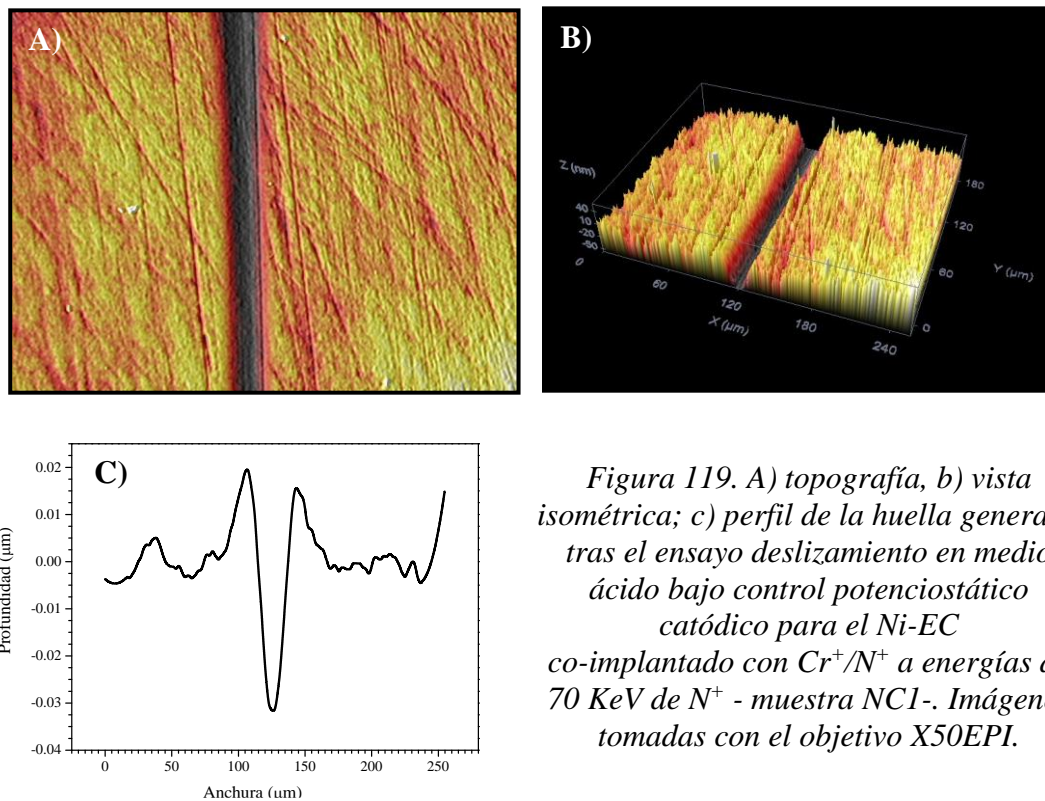


Figura 119. A) topografía, b) vista isométrica; c) perfil de la huella generada tras el ensayo deslizamiento en medio ácido bajo control potencioestático catódico para el Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a energías de 70 KeV de N^+ - muestra NC1-. Imágenes tomadas con el objetivo X50EPI.

En la figura 120, se comparan la anchura y la profundidad de los surcos de desgaste resultantes de los ensayos de desgaste en un medio ácido bajo control potencioestático catódico. Las muestras N1 y NC1, implantada con N^+ y co-implantada con Cr^+/N^+ a altas dosis y energías de 70 KeV, mejoran el comportamiento al desgaste bajo control potencioestático. Tanto la anchura como la profundidad de los surcos disminuyen casi a la mitad respecto del surco descrito en el Ni-EC de referencia evaluado en las mismas condiciones. Por el contrario, al disminuir la energía de implantación de N^+ en la co-implantación; cambiar el orden de los iones implantados; e, implantar sólo Cr^+ , no promueve mejoras significativas ya que tanto la anchura como la profundidad de los surcos de desgaste son análogos a la muestra sin implantar.

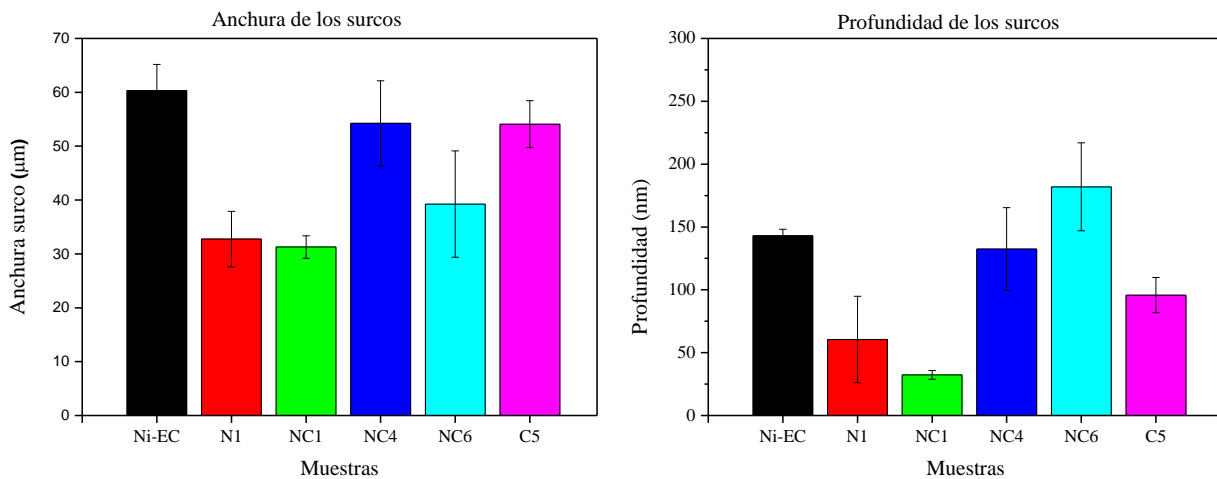


Figura 120. Comparación de: izqda.) anchura de los surcos de desgaste; dcha.) profundidad de los surcos de desgaste tras los ensayos de deslizamiento en medio ácido bajo control potencioestático catódico.

La tasa de desgaste, figura 121, confirma el comportamiento descrito por la anchura y la profundidad del surco de desgaste. Es decir, solo para las muestras implantadas con nitrógeno, muestra N1, y co-implantadas con cromo y nitrógeno en las condiciones de la muestra NC1, se obtiene una disminución significativa de la tasa de desgaste respecto del material de referencia. El resto de condiciones de co-implantación –muestras NC4 y NC6- presentan tasas de desgaste análogas al Ni-EC sin tratar, mientras que la muestra C5 apenas presenta una ligera disminución de la misma.

Este comportamiento es análogo al descrito en el ensayo de desgaste en seco, en donde las tasas de desgaste se estimaban por el método de la energía disipada.

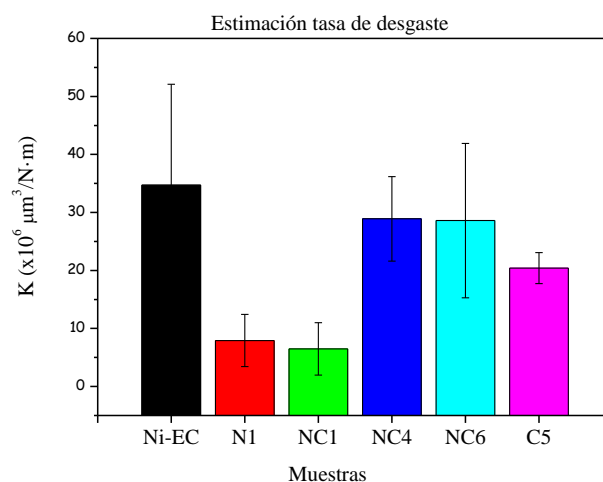


Figura 121. Tasa de desgaste tras los ensayos de tribocorrosión en medios ácidos bajo control potencioestático catódico.

Estos resultados revelan que, al inhibir el proceso corrosivo, el mecanismo de desgaste vuelve a estar principalmente controlado por la dureza, es decir por la presencia de nitruros. Por eso, las muestras implantadas con N^+ y co-implantadas con Cr^+/N^+ a energías de implantación de N^+ de 70 KeV y dosis que presentaban la mayor concentración de nitruros en la zona tratada Ni_3N y Ni_4N , (muestra N1) y CrN y $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ (muestra NC1) son las que poseen un mejor comportamiento al desgaste en estas condiciones de ensayo.

El análisis realizado mediante SEM del surco de desgaste para la muestra de referencia Ni-EC, figura 122, difiere del obtenido en los ensayos de desgaste en seco en donde se apreciaba un surco con arañazos paralelos a la dirección del movimiento como resultado un proceso de desgaste abrasivo [160]. En este ensayo realizado bajo control potencioestático se distingue un posible daño mecánico.

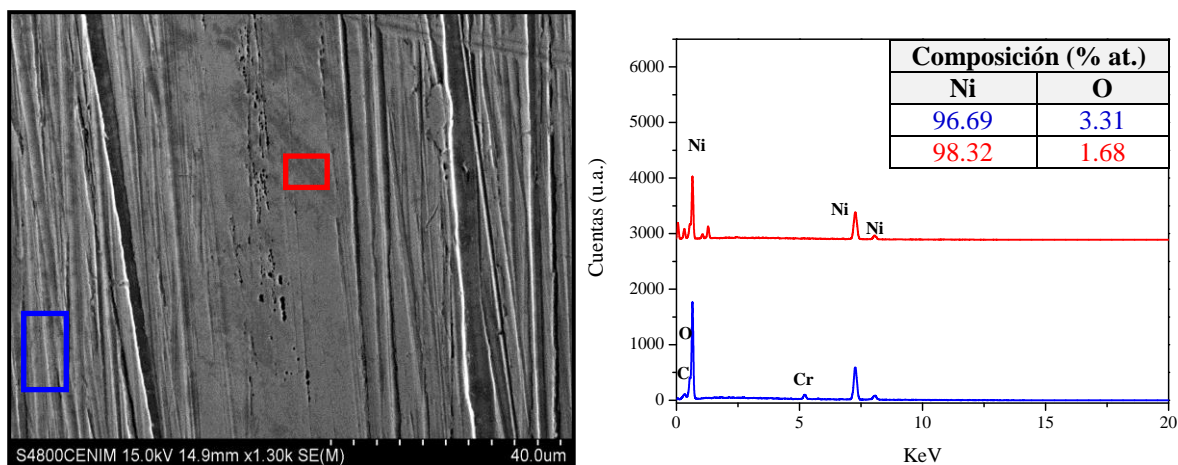


Figura 122. Micrografía electrónica de barrido y análisis EDS de la superficie de desgaste generada en el Ni-EC de referencia tras los ensayos de tribocorrosión en medios ácidos bajo control potencioestático catódico.

Por el contrario, la muestra C5, implantada solo con Cr^+ en condiciones de saturación, presenta las líneas características de abrasión, figura 123. En general la composición dentro y fuera del surco es análoga, aunque en algunas zonas, se distinguen la presencia de algunos óxidos. Por otra parte, en el interior del surco el contenido de cromo disminuye debido a que tras el deslizamiento la capa implantada ha desaparecido casi en su totalidad. Ello es debido a que la profundidad del surco es de ~ 100 nm, y dado que la concentración máxima de cromo se alcanzaba a 40 nm aproximadamente y desaparecía completamente a una profundidad de 150 nm, estaríamos ante la cola del perfil de implantación, de ahí que la baja concentración de Cr detectada por EDS en el surco de desgaste.

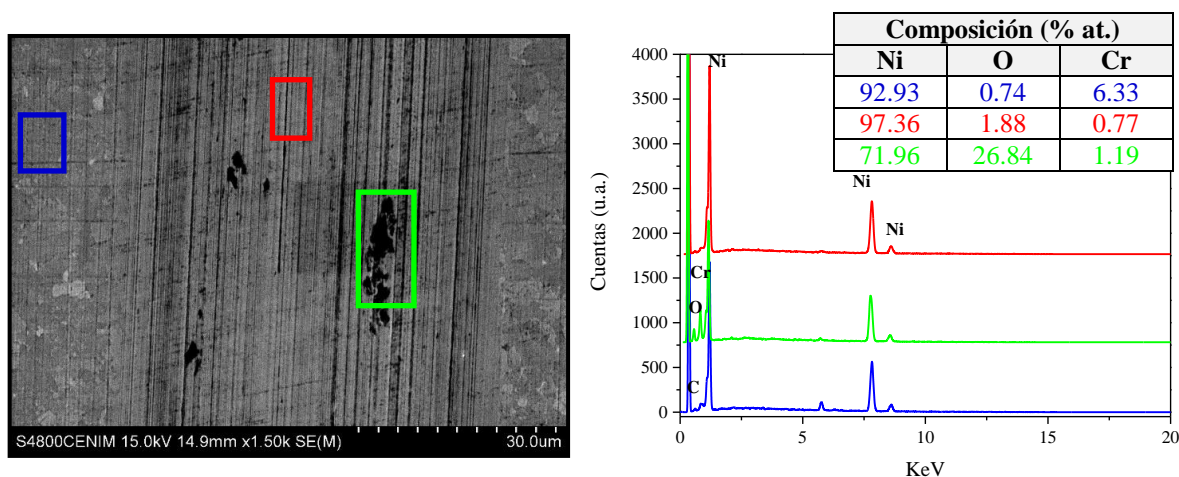


Figura 123. Micrografía electrónica de barrido y análisis EDS de la superficie de desgaste generada en el Ni-EC implantado con Cr^+ -muestra C5- tras los ensayos de tribocorrosión en medios ácidos bajo control potencioestático catódico.

El surco de desgaste correspondiente a la muestra NC1, co-implantada, con Cr^+/N^+ a 70 KeV, muestra un aspecto muy pulido, figura 124. Este aspecto difiere notablemente del descrito en el ensayo en seco, y es similar al del ensayo realizado en condiciones de OCP.

Los análisis de EDS revelan que en el interior del mismo hay una disminución de nitrógeno y cromo respecto del área aneja. La profundidad media de este surco es del orden de 50 nm, lo que indicaría que la capa superficial donde se localizaba el pico máximo de cromo ya se ha eliminado dado que éste se localiza a una profundidad de 32 nm, mientras que aún no se ha alcanzado la zona donde la concentración del nitrógeno alcanzaba su máximo, unos ~100 nm.

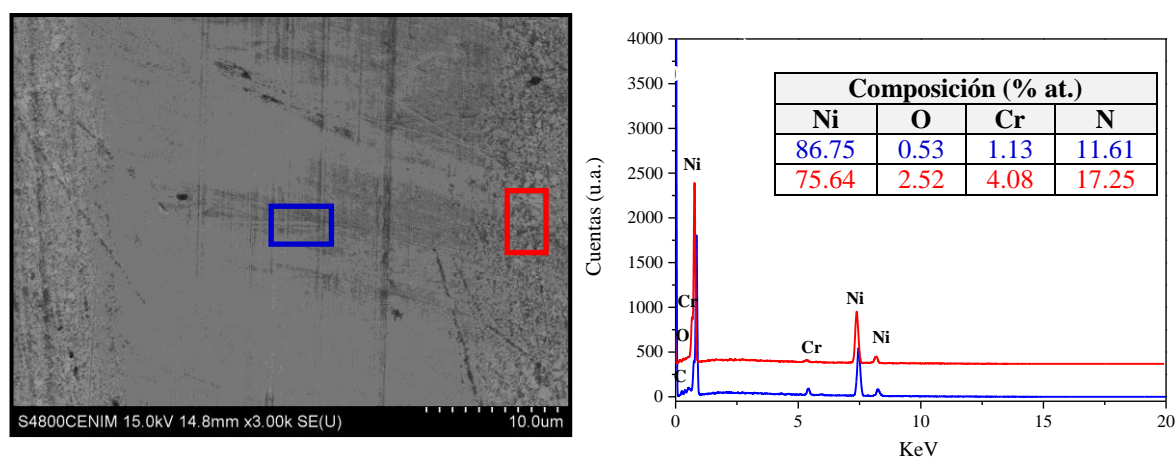


Figura 124. Micrografía electrónica de barrido y análisis EDS de la superficie de desgaste generada en el Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a 70 KeV, -muestra NC1- tras los ensayos de tribocorrosión en medios ácidos bajo control potencioestático catódico.

A continuación, la huella de desgaste generada tras los ensayos de tribocorrosión bajo control potencioestático catódico correspondiente a la muestra NC4 (figura 125), Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a 30 KeV de nitrógeno, presenta, al igual que sucedía en condiciones de potencial a circuito abierto, un surco compuesto por oxígeno y níquel. La profundidad del surco excede el espesor en donde el cromo y el nitrógeno alcanzaban su máxima concentración, 29 nm en ambos casos, por lo que resulta lógica la notable disminución de ambos elementos en el surco.

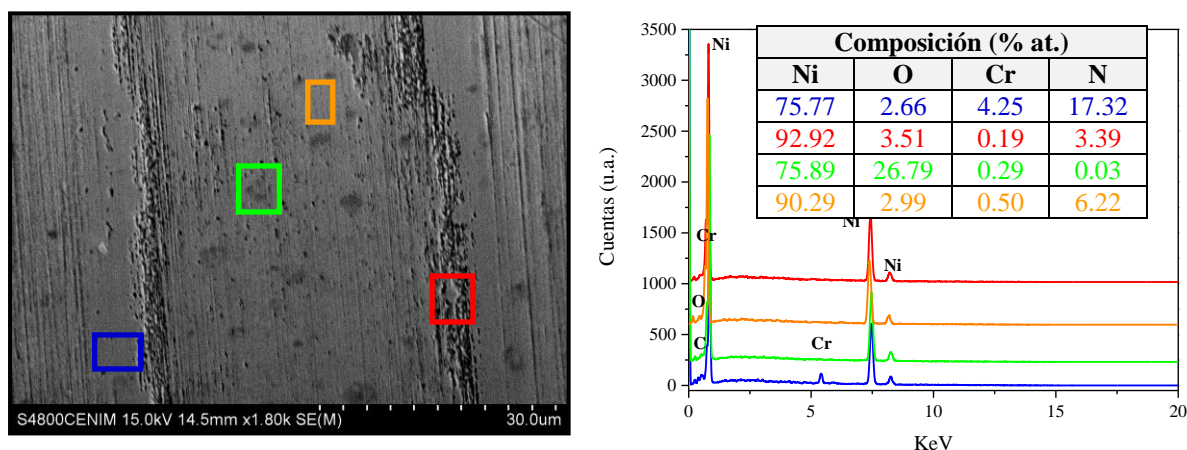


Figura 125. Micrografía electrónica de barrido y análisis EDS de la superficie de desgaste generada en el Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ 30 KeV -muestra NC4- tras los ensayos de tribocorrosión en medios ácidos bajo control potencioestático catódico.

Finalmente, en la muestra NC6, tratadas en condiciones de implantación análogas a la NC4, pero con el orden de implantación de los iones invertido, sí se identifica un surco de desgaste muy bien definido, de una elevada rugosidad, resultado de un profundo micro-arado, figura 126. Su aspecto cambia notablemente respecto del ensayo realizado en condiciones de OCP. En dichas condiciones el surco de desgaste se caracterizaba por la presencia de arañazos paralelos característicos de un desgaste de tipo abrasivo, con una anchura de surco de aproximadamente $40\ \mu\text{m}$ y una profundidad de $\sim 50\ \text{nm}$. No obstante, en condiciones potencioestáticas aunque la anchura del surco es también de $\sim 40\ \mu\text{m}$ su profundidad es $\sim 180\ \text{nm}$.

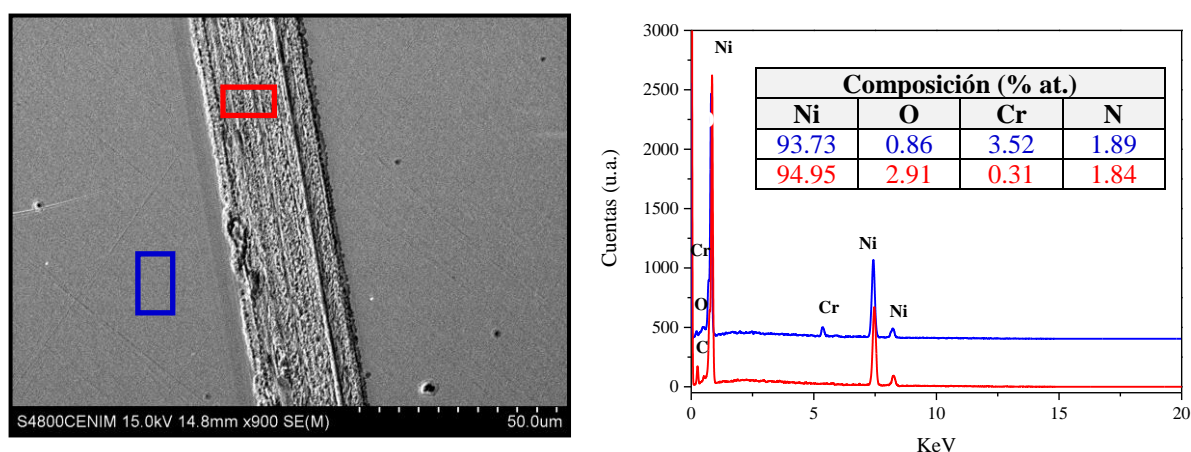


Figura 126. Micrografía electrónica de barrido y análisis EDS de la superficie de desgaste generada en el Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ modificando el orden de iones -muestra NC6- tras los ensayos de tribocorrosión en medios ácidos bajo control potencioestático catódico.

La comparación de los volúmenes desgastados obtenidos a potencial a circuito abierto y bajo control potencioestático catódico, V_t y W respectivamente, para cada una de las condiciones de implantación ensayadas se recoge en la figura 127.

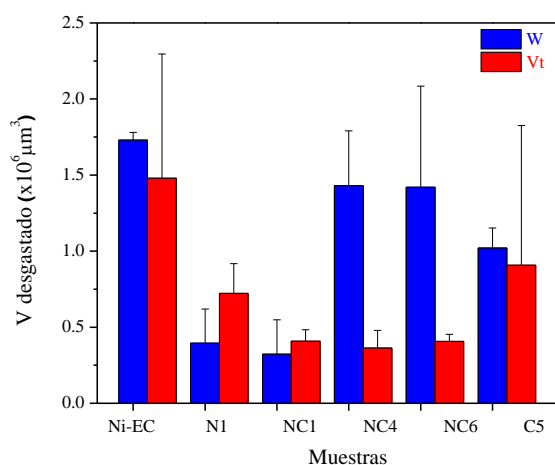


Figura 127. Comparación del volumen desgastado por efecto mecánico “puro” (W) y volumen desgastado en condiciones de potencial a circuito abierto (V_t) para las diferentes muestras evaluadas.

La muestra N1, implantada solo con nitrógeno, muestra que el volumen desgastado por efecto mecánico en presencia del medio, W , es menor que el registrado en el ensayo de desgaste a potencial de circuito abierto. Ello implica, que la disolución de pH igual a 5 en la que tiene lugar el deslizamiento tiene una importante contribución, aumentando el volumen de material eliminado. Es decir, tanto el término C como el S contribuyen a acelerar la pérdida de material en la muestra implantada solo con nitrógeno. Tanto el desgaste mecánico se acelera por efecto de la corrosión, S_w , como se produce una aceleración de la corrosión debido al efecto mecánico, S_c . Es decir, cuando se inhibe la corrosividad del medio en el ensayo bajo control potencioestático catódico, las propiedades mecánicas, es decir los nitruros, parecen dominar la respuesta del sistema. Dada la mayor dureza de estas muestras, se observa una mejora en la resistencia al desgaste.

Por el contrario, para las muestras implantadas con Cr^+ y co-implantadas con Cr^+/N^+ , independientemente del orden de los iones implantados, muestras NC4 y NC6, muestran el comportamiento contrario. El volumen total desgastado bajo control potencioestático catódico (W) es mayor que el obtenido bajo potencial a circuito abierto (V_t), esto sugiere que el medio agresivo, no influye negativamente en el fenómeno de tribocorrosión, como sucede en la muestra N1, sino todo lo contrario. La presencia de óxido de cromo, modifica el tribocontacto disminuyendo el desgaste en presencia del

medio agresivo. Es decir, el término sinérgico de aceleración del desgaste debido a la corrosión, S_w , adquiere un valor ligeramente negativo, motivo por el cual el volumen total desgastado es menor que cuando se inhibe la oxidación del material.

Finalmente, entre todas las muestras evaluadas, la co-implantación con Cr^+/N^+ realizada a 70 KeV, muestra NC1, permite conjugar una buena resistencia al desgaste y a la corrosión, como consecuencia de la formación de nitruros de níquel y de óxidos de cromo que introducen importantes mejoras en el comportamiento a tribocorrosión.

Capítulo

7

CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se extraen del trabajo realizado son:

Ni-EC implantado con Cr⁺

1. La implantación con cromo a una energía de 140 KeV y dosis de $3 \cdot 10^{17}$ iones de Cr⁺/cm² promueve la incorporación del mayor porcentaje de cromo en la matriz de níquel -35% at. Cr a 40 nm de profundidad-. La implantación de cromo a mayores energías y menores dosis modifica el perfil de implantación reduciendo el contenido de cromo incorporado y aumentando la profundidad en la que se localiza su máximo de concentración.
2. La implantación de cromo a una energía de 140 KeV y dosis de $3 \cdot 10^{17}$ iones Cr⁺/cm² refuerza el carácter protector de la capa pasiva del Ni como resultado de la formación de Cr₂O₃ y Cr(OH)₃, mejorando la estabilidad química del Ni-EC en una solución de pH 5. Mientras el Cr₂O₃ disminuye la susceptibilidad al ataque localizado, aumentando el potencial de picadura; el Cr(OH)₃ disminuye la densidad de corriente de pasividad, con el consiguiente aumento de la propiedad barrera del recubrimiento.
3. Por el contrario, la implantación de Cr⁺ no promueve cambios en la dureza del Ni-EC y, como consecuencia, no mejora el comportamiento frente al desgaste en seco ni en medios ácidos dando lugar a un mecanismo de desgaste análogo al Ni-EC sin tratar donde predomina un desgaste de tipo abrasivo-oxidativo.

Ni-EC implantado con N⁺

4. La implantación con nitrógeno a 70 KeV y una dosis de $3 \cdot 10^{17}$ iones de N⁺/cm² promueve la mayor incorporación de este elemento en el Ni-EC. La concentración máxima de nitrógeno es de 29% at. y se localiza a una profundidad de 78 nm. Una disminución de la dosis y/o la energía de implantación disminuye la concentración de nitrógeno y la profundidad a la que se encuentra su máximo de concentración.
5. Para las condiciones óptimas de implantación de nitrógeno se promueve la formación de nitruros de níquel -Ni₃N y Ni₄N-, que aumentan la dureza del Ni-EC y la resistencia al desgaste en seco, pero empeora su resistencia a la corrosión. Este efecto pernicioso en la resistencia a la corrosión promueve una menor resistencia al desgaste en disoluciones de pH igual a 5, como consecuencia de su mayor actividad electroquímica. El mecanismo de desgaste en este caso es de tipo abrasivo.

Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+

6. La co-implantación de cromo y nitrógeno produce dos picos de concentración en el perfil de composición. Dependiendo de la energía y de las dosis de implantación utilizadas, los máximos de cada uno de los elementos pueden estar separados o completamente solapados.

Para las energías y dosis de implantación de cromo de 140 KeV y $3 \cdot 10^{17}$ iones de Cr^+/cm^2 y, de nitrógeno 70 KeV y $3 \cdot 10^{17}$ iones de N^+/cm^2 se obtienen dos máximos de 33% at. Cr y 36% at. N localizados a 32 nm y 100 nm de profundidad, respectivamente.

7. La co-implantación de ambos elementos promueve la formación de óxidos e hidróxidos de cromo de tipo $-\text{Cr}_2\text{O}_3$ y $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -, nitruros de níquel $-\text{Ni}_3\text{N}$ y Ni_4N - y nitruros de cromo $-\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ y CrN -. Los primeros, refuerzan la capa pasiva nativa del Ni-EC mejorando el comportamiento frente a la corrosión mientras que la presencia de nitruros de níquel y de cromo aumentan la dureza y mejoran la resistencia al desgaste. El mecanismo de desgaste es de tipo abrasivo.

8. El cambio de orden de los iones implantados modifica la microestructura y, no promueve el endurecimiento necesario para mejorar, de forma significativa, la resistencia al desgaste.

9. La co-implantación de cromo y nitrógeno, en condiciones óptimas mejora el comportamiento a tribocorrosión en soluciones de pH ligeramente ácidas. La estabilidad química que le confiere la capa reforzada de óxidos de cromo y el endurecimiento superficial producido por la formación de nitruros de níquel y cromo hacen que el Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a energías de 140 KeV y dosis altas presente una mejora en el comportamiento frente a tribocorrosión del Ni-EC.

Capítulo

8

**REFERENCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

- [1]. Holger Becker, Ulf Heim. *Hot embossing as a method for the fabrication of polymer high aspect ratio structures*. Sensors and Actuators. 83 (2000) 130–135.
- [2]. In-Soo Park, Jin-Soo Kim, Seong-Hun Na, Seung-Kyu Lim, Young-Soo Oh, Su-Jeong Suh. *Fabrication of a two-step Ni stamp for blind via hole application on PWB*. Microelectronic Engineering. 87 (2010) 1707–1710.
- [3]. Chun-Sheng Chen, Shia-Chung Chen, Won-Hsion Liao, Rean-Der Chien, Su-Hsia Lin. *Micro injection molding of a micro-fluidic platform*. Link: <http://www.journals.elsevier.com/international-communications-in-heat-and-mass-transfer/>. International Communications. Heat and Mass Transfer. 37 (2010) 1290–1294.
- [4]. Yuhua Guo, Gang Liu, Yin Xiong, Yangchao Tian. *Study of the demolding process implications for thermal stress, adhesion and friction control*. Journal of Micromechanical and Microengineering. 17 (2007) 9-19.
- [5]. Jiann-Shiung Chen, Jenq-Gong Duh, Fan-Bean Wu. *Microhardness and corrosion behavior in CrN/electroless Ni/mild steel complex coating*. Surface and Coating Technology. 150 (2002) 239-245.
- [6]. Namseok Lee, Sungwoo Choi, Shinill Kang. *Self-assembled monolayer as an antiadhesion layer on a nickel nanostamper in the nanoreplication process for optoelectronic applications*. Applied Physics Letters. 88 (2006) 073-101.
- [7]. A. Hierlemann, O. Brand, C. Hagleitner, H. Baltes. *Microfabrication techniques for chemical/biosensors*. Proceedings of the IEEE. 91 (2003) 839-863.
- [8]. Yi. Sun, Y.C. Kwok. *Polymeric microfluidic system for DNA analysis*. Analytical Chemical Acta. 556 (2006) 80-96.
- [9]. T. Fritz, H.S. Cho, K.J. Hember, W. Mokwa, U. Schnakenberg. *Characterization of electroplated nickel*. Microsystem Technologies. 9, 1-2 (2002) 8791.
- [10]. D. Hideo et al. *Antireflection Film and Stamper to produce the SAM*. Hitachi Corporation. Patent application JP2003043203.
- [11]. Rointan F. Bunshash. *Handbook of deposition technologies for films and coatings*. Science, Technology and Applications. Second Edition, Park Ridge, New Jersey, U.S.A. University of California at Los Angeles Los Angeles, California. 1994. ISBN: 0-8155-1337-2.

- [12]. M Nastasi, J.W. Mayer. *Ion implantation and Synthesis of Materials*. Ed Springer. New York 2006. ISBN-10-3-540-23674.
- [13]. J.M Albella et al. *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*. Servicio de publicaciones CSIC. Madrid. 2003. ISBN: 84-200-08166-8.
- [14]. L. Leroy, P. Girault, J.L. Grosseau-Poussard, J.F, Dinhut. *Ion implantation reinforcement of the protective efficiency of nickel in artificial sea-water*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 198 (2002) 49-56.
- [15]. J.L. Grosseau-Poussard, J.F, Dinhut, J.F. Silvain, R. Sabot. *Role of a chromium ion implantation on the corrosion behavior of nickel in artificial sea water*. Applied Surface Science. 151 (1999) 49-62.
- [16]. Leroy, T. Czerwec, C. Gabet, T. Belmonte, H. Michel. *Plasma assisted nitriding of Inconel 690*. Surface and Coatings Technology. 142-144 (2001) 241-247.
- [17]. J.P. Riviere, P. Meheust, J.A. García, R. Martínez, R. Ránchez, R. Rodríguez. *Tribological properties of Fe and Ni base alloys after low energy nitrogen bombardment*. Surface and Coatings. Technology. 158-159 (2002) 295-300.
- [18]. CM. Rangel, T.I.C. Paiva. *Chromium ion implantation for inhibition of corrosion of aluminium*. Institute National de Engenharia e Tecnologia Industrial, IMP/DM, Electrochemistry of Materials, POLO do Lmtintir 22, 1699 Lisboa Codex, Portugal Surface and Coatings Technology 83 (1996) 194-200.
- [19]. J. Takadoun, J. C. Pivin, J. Chaumon, Roque –Carmes. *Friction and wear of amorphous Ni-B, Ni-P films obtained by ion implantation into nickel*. Journal of Materials Science.20 (1985) 1480-1493.
- [20]. S. M. Myers, J. A. Knapp, D. M. Follstaedt, M. T. Dugger. *Mechanical properties of nickel ion-implanted with titanium and carbon and their relation to microstructure*. Journal of Applied Physics. 83 (1998) 1256.
- [21]. Joseph R. Davis. *Introduction to nickel and nickel alloys. Nickel and cobalt alloys*. ASM International Specially Handbook. 2000. ISBN: 0-87170-685-7.
- [22]. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Pourbaix. Pergamon Press. 1966.

- [23]. L.L. Sheire, R.A. Jarman, G.T. Burstein. *Corrosion metal environment reactions*. 3ª Edición. Volumen I (1994).
- [24]. N. Sato, GJ Okamoto. *Kinetics of the Anodic Dissolution of Nickel in Sulfuric Acid Solutions*. Electrochemical Society. 111 (1964) 897-903.
- [25]. G.T. Burstein, G. A. Wright. *The anodic dissolution of nickel: Perchlorate and fluoride electrolytes*. Electrochimica Acta. 20 (1975) 95-99.
- [26]. A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto. *An XPS study of passive films on nickel and alloy 600 in acids*. Corrosion Science. 25 (1985) 1103-1114.
- [27]. Frank K. Crundwell, Michael S. Moats, Venkoba Ramachandran, Timothy G. Robinson, William G. Davenport. *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals*. Elsevier 2011. 327-345. ISBN: 978-0-08-096809-4.
- [28]. L. Tan, R.A. Dodd, W.C. Crone. *Corrosion and wear-corrosion behavior of NiTi modified by plasma source ion implantation*. Biomaterials. 24 (2003) 3931-3939.
- [29]. L Tan, W.C. Crone. *Surface characterization of NiTi modified by plasma source ion implantation*. Acta Materialia. 50 (2002) 4449-4460.
- [30]. L. Tan, G. Shaw, K. Sriharan, W.C. Crone. *Effects of oxygen ion implantation on wear behavior of NiTi shape memory alloy* Mechanics of Materials. 37 (2005) 1059-1068.
- [31]. Jacqueline Corredor Acuña, Félix Echeverría Echeverría. *Deposición electroless de recubrimientos Ni-P y estudio de la influencia del contenido de fósforo en la resistencia a la corrosión. Electroless deposition of Ni-P deposits and study of the influence of content of phosphorus on the corrosion resistance*. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia. 42 (2007). 57-67.
- [32]. T.S.N. Sankara Narayanan, I. Baskaran, K. Krishnavenia, S. Parthibanc. *Deposition of electroless Ni-P graded coatings and evaluation of their corrosion resistance*. Surface and Coatings Technology. 200, 11-15 (2006) 3438–3445.
- [33]. K. Krishnavenia, T.S.N. Sankara Narayanana, S.K. Seshadrib. *Electroless Ni-B coatings: preparation and evaluation of hardness and wear resistance*. Surface and Coatings Technology. 190 (2005) 115– 121.

- [34]. W.N. Sharpe, B. Yuan, R.L. Edwards. *A new technique for measuring the mechanical properties of thin films*. Journal of Micro-electromechanical Systems. 6 (1997) 193-199.
- [35]. L. Wang, Y. Gao, T. Xu, Q. Xue. *Corrosion resistance and lubricated sliding wear behaviour of novel Ni-P graded alloys as an alternative to hard Cr deposits*. Applied Surface Science. 252 (2006) 7361.
- [36]. Daniel García Raya. Tesis doctoral. *Monocapas autoensambladas (SAMs) y nanopartículas metálicas (MPCs) como elementos en la arquitectura de interfaces funcionales*. Universidad de Córdoba. Julio 2009.
- [37]. K.L. Dahm, K.T. Short, G.A. Collins. *Characterization of nitrogen-bearing surface layers on Ni-base superalloys*. Wear. 263 (2007) 625-628.
- [38]. T. Makishi, K. Nakata. *Surface hardening of nickel alloys by means of plasma nitriding*. Metallurgical and Materials Transactions. 35A (2004) 227-238.
- [39]. G. Dearnaley. *Ion Implantation*. Atomic Research Establishment, Harwell, Didcot, Berkshire, England. Annual Review of Materials Science. 1974 (93-123).
- [40]. A.J. Vázquez Vaamonde y J.J. de Damborenea González. *Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos*. Textos universitarios. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid. 2000. ISBN 84-00-07920-5.
- [41]. P. Chatterjee, A.K. Batabyal. *Chemical effect of N₂⁺ implantation into iron, nickel and aluminum thin films*. Thin Solid Films 169 (1989) 79-86.
- [42]. J.A. García, R. Sánchez, R. Martínez, A. Medrano, M. Rico, R. Rodríguez, M. Varela, I. Colera, D. Cáceres, I. Vergara, C. Ballesteros, E. Román, J.L. de Segovia. *Surface mechanical effects of nitrogen ion implantation on vanadium alloys*. Surface and Coatings Technology. 158-159 (2002) 669-673.
- [43]. D. Krupa, E. Jezierska, J. Baszkiewicz, M. Kaminski, T. Wierzchón, A. Barcz. *Effect of nitrogen ion implantation on the structure and corrosion resistance of OT-4-0 titanium alloy*. Surface and Coatings Technology. 79 (1996) 240-245.
- [44]. D.K. Inia, F.W.J. Feiner, W.M. Arnoldbik, A.M. Vredenberg, D.O. Boerma. *Nitrogen diffusion and nitride formation during and after implantation in Ni/Fe bilayers*. Surface and Coatings Technology. 83 (1996) 65-69.

- [45]. K.R.M. Rao, S. Mukherjee, P.M. Raole, I.Manna. *Low energy isothermal plasma-immersion ion implantation of nitrogen for enhanced hardness of AISI 52100 ball bearing Steel*. Surface and Coatings Technology. 150 (2002) 80-87.
- [46]. P. Girault, J.L. Grosseau-Poussard, J.F. Dinhut, L. Marechal. *Influence of chromium ion implantation of the passive behaviour of nickel in artificial sea water: an EIS and XPS study*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Research. B 174 (2001) 439-452.
- [47]. Advanced techniques for surface engineering. Edited by W. Gisler, H. A Jehn. (1992). Brussels, ECSC, EEC, EAEC. Article: P. Mazzoldi. *Ion implantation for surface engineering*. 1 (1992) 83-104.
- [48]. C. Liang, N. Huang. *Effect of yttrium and chromium ion implantation on crevice electrochemical behavior of carbon steel in sodium chloride solution*. Applied Surface Science. 255 (2008) 3205-3209.
- [49]. Y. Y. Miyagawa, S. Nakao, K. Baba, M. Ikeyama, K. Saitoh, S. Miyagawa. *Nitride layers formed by nitrogen implantation into metals*. Materials Science and Engineering. A253 (1998) 135-142.
- [50]. D. Peng, X.D. Bai, R.H. Yu, X.W. Chen, Q.G. Zhou, W.Y. Liu, P. Y. Deng. *Role of chromium ion implantation on the corrosion behavior of zircaloy-4 in 0.5 M H₂SO₄*. Electrochimica Acta. 49 (2004) 1403-1408.
- [51]. D. Peng, X. D. Bai, R.H. Yu, X.W. Chen, Q.G. Zhou, W.Y. Liu, P. Y. Deng. *Role of chromium ion implantation on the corrosion behavior of zirconium in 1N H₂SO₄*. Applied Surface Science. 230 (2004) 73-80.
- [52]. José Atonio García Lorente. *Tratamientos de Superficie por Implantación Iónica. X Curso de Ciencia e Ingeniería de Superficies de los Materiales Metálicos y de la Corrosión*. Comunicación Oral. Cenim/Csic. Madrid. Diciembre 2007.
- [53]. *Ion Implantation*. Edited by Mark Goorsky. 2012. ISBN 978-953-51-0634-0.
- [54]. *Ion Implantation*. Science and Technology Second, 1998 Edition Edited by J. F. Ziegler IBM Thomas J. Watson Research Center Yorktown Heights, New York. ISBN 0-12-780621-0.

- [55]. Anders Andre. *From plasma immersion ion implantation to deposition: A historical perspective on principles and trends*. 2001. *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*. 2000. ISBN 0-471-24698-0. John Wiley & Sons, Inc.
- [56]. G.Dearnaley, Aere Harwell. *Ion implantation and related treatments applied in tribology*. *Surface Engineering*. 85 (125-147)1984.
- [57]. C.M. Cotell, J.A. Sprague, and F.A. Smidt, Jr. *ASM Handbook Volume 5, Surface Engineering*. 1994 (1679-1690). ISBN 0-87170-377-7.
- [58]. C.M. Cotell, J.A. Sprague, and F.A. Smidt, Jr. *ASM Metals Handbook Volume 05 Coating. Surface Engineering*. (422-475). ISBN: 978-0-87170-384-2.
- [59]. R. E. Smallman, R. J. Bishop. *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering Science, process, applications*. Sixth Edition, (391-392). ISBN 0 7506 4564 4
- [60]. *Corrosión y protección*. Volumen II. Nuevas Tendencias. CSIC. 1991.
- [61]. E. Otero Huerta. *Corrosión y degradación de materiales*. Ed. Síntesis. 2001.
- [62]. J. R. Davis. *Surface engineering for corrosion and wear resistance*. ASM International. 2001. ISBN: 978-0-87170-700-0.
- [63]. V. S. Bagotsky A. N. *Fundamentals of electrochemistry*. Second Edition Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences 2005 ISBN-13 978-0-471-70058-6.
- [64]. Allen J. Bard Larry R. Faulkner. *Electrochemical methods. Fundamentals and Applications*. Second edition. 2001. Department of Chemistry and Biochemistry University of Texas at Austin ISBN 0-471-04372-9.
- [65]. J.K. Lancaster. *Material-specific wear mechanisms: relevance to wear modelling*. *Wear*. 141 (1990) 159-183.
- [66]. IM. Hutchings. *Tribology. Friction and wear of engineering materials*. 1992.
- [67]. Gwidon W. Stachowiak, Andrew W. Batchelor. *Engineering Tribology*. Butterworth-Heinemann, 4th Edition 2013. United States of America. ISBN: 9780123977762.
- [68]. S. Fouvry, V. Fridicci, C. Langlade, P.Kapsa, L. Vincent. *Palliatives in fretting: a dynamical approach*. *Tribology International*. 39 (2006) 1005-1015.
- [69]. D. Landolt, S. Mischler *Tribocorrosion of passive metals and coating*. 2011. Woodhead Publishing Limited. ISBN 978-1-84569-966-62011.

- [70]. P. J. Blau et al. *ASM Handbook: Friction, Lubrication, and Wear Technology*. 2nd edition. Volume 18. USA: ASM International Handbook Committee 1992. pag 26.
- [71]. J.T. Burwell, C.D. Strang. *On the empirical law of adhesive wear*. Journal of Applied Physics. 23 (1952) 23-18.
- [72]. B. Bhushan. *Modern tribology Handbook*. Vol. 1. 2000. CRC Press LLC. ISBN: 9780849384035.
- [73]. B. Bhushan. *Introduction to tribology*. Published by Wiley & Sons. Inc. Hoboken, New Jersey. 2002. Pág. 732.
- [74]. R. G. Bayer. *Failure analysis and prevention. Fundamentals of wear failures*. ASM Handbook. Vol.11. ASM International. 2002.
- [75]. H. Czichos. *Tribology, a system approach to the science and technology of friction, lubrication and wear*. Elsevier. 1978.
- [76]. J.F. Archard. *Wear theory and mechanisms*. M.B. Peterson, W.O. Winer (Eds.), Wear Control Handbook, ASME, New York (1980) 35–80.
- [77]. V. Singh, E.I. Meletis. *Synthesis, characterization and properties of intensified plasma-assisted nitrided superalloy Inconel 718*. Surface and Coatings Technology. 201 (2006) 1093-1101.
- [78]. P.K. Aw, A.W. Batchelor, N.L. Loh. *Structure and tribological properties of plasma nitrided surface films on Inconel 718*. Surface and Coatings Technology. 89 (1997) 70-76.
- [79]. Dahu Zhu, Xiaoming Zhang, Han Ding. *Tool wear characteristics in machining of nickel-based superalloys*, International Journal of Machine Tools and Manufacture. 64 (60-67) 2013.
- [80]. C.Venkatesh, A.S.Karthi, T.Logeswaran, V.Prithivirajan, M.Santhosh. *Experimental investigation of tribological characteristics of nanocrystalline nickel protective coating developed through electro deposition technique*. Materials Today: Proceedings 3 (2016) 3121–3129.
- [81]. Z. Peng, L. Gang, T. Yangchao, T. Xuehong, *The properties of demoulding of Ni and Ni-PTFE moulding inserts*. Sensors and actuators a physical. 118 (2005) 338–341.
- [82]. M. Worgull, J.-F. H'etu, K.K. Kabanemi, M. Heckeke, *Characterization of Friction during Demolding of Microstructures Molded by Hot Embossing*. DTIP of MEMS & MOEMS. Stresa, Italy, 2006.

- [83]. Wu Y, Liu H, Shen B, Liu L, Hu W. *The friction and wear of electroless Ni–P matrix with PTFE and/or SiC particles composite*. Tribology International. 39(6) (2006) 553–9.
- [84]. D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp, S. Barril. *Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact*. Wear. 256 (2004) 517–524.
- [85]. S.W. Watson, F.J. Friedersdorf, B.W. Madsen, S.D. Cramer. *Methods of measuring wear corrosion synergism*. Wear. 181-183 (1995) 476-484.
- [86]. D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp. *Electrochemical methods in tribocorrosión: a critical appraisal*. Electrochimica Acta. 46 (2001) 3913–3929.
- [87]. S. Kivioja, S. Kivivuori, P. Salonen. *Tribology*. 3rd Ed. Helsinki, Otatiето. 2001. Pag 351s.
- [88]. B. Bhushan, B.K. Gupta. *Handbook of tribology, materials, coatings and surface treatments*. McGraw Hill. 1991. ISBN: 0-07-005249-2.
- [89]. W. Stachowiak , W. Batchelor. *Engineering Tribology*. 2nd Ed. Butterworth Heinemann. 2001. ISBN: 0750673044.
- [90]. Tesis de María Angustias Auger Martínez. *Recubrimientos duros basados en nitruros metálicos depositados mediante la técnica de Sputtering Magnetrón Reactivo*. Universidad Autónoma de Madrid. Marzo 2004.
- [91]. W.D. Callister. *X Ray diffraction: determination of crystal structures*. Material Science and Enginnering. 7th ed. USA. 2007. ISBN: 0471736961.
- [92]. D.R. Askeland. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. 3^o edición. International Thomson Editores. ISBN: 0-534-93423-4.
- [93]. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulter, G.E. Muilenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation (1992).
- [94]. C.D. Wagner. *Practical Surface Analysis*. Volume 1, 2nd edition. J. Wiley and Sons (1990).
- [95]. J.F. Watts, *X-ray photoelectron spectroscopy, Surface Science Techniques*. J.M. Walls y R. Smith (Editores), Pergamon (1994).

- [96]. C. Richard Brundle, Charles A. Evans, Shaun Wilson. *Enciclopedia of Materials Characterization Surface, Interfaces, Thin Films*. 1992. Chapter 9. Rutherford Backscattering Spectroscopy. Scott M. Baumann.
- [97]. Y. Wang, M. Nastasi. *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. 2010 2nd edition. ISBN: 9781605112176.
- [98]. Fing et al. *Simnra Users Guide*. Max-Planck-Institut für Plasmaphysik. 1997-2002.
- [99]. Neil G. Thompson, Joe H. Payer. *DC electrochemical test methods*. 1998. NACE International ISBN: 1-877914-63-0.
- [100]. R. Greef, R. Peat, L.M. Peter. D. Pletcher, J. Robinson. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Southampton Electrochemistry Group. 1985. Ellis Horwood ed. John Wiley and Sons ISBN: 0-85312-875-8.
- [101]. Prof. Reynaldo Ortiz R. Profa. Yris Martínez Prof. Ricardo Hernández. *Técnicas Electroanalíticas. II Parte Voltamperometría*. Facultad de ciencias. Departamento de química. Laboratorio de análisis instrumental. Universidad de los Andes. Mérida 2006.
- [102]. C.H. Hamman, A. Hamnett, W. Vielstich. *Electrochemistry*. Wiley-VCH. 1998. ISBN: 3-527-29095-8.
- [103]. M. Wittling. A. Bendavid, P.J. Martin, M.V. Swain. *Influence of thickness and substrate on the hardness and deformation of TiN films*. Thin Solids Films. 270 (1995) 283-288.
- [104]. W.C. Oliver, G.M Pharr. *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology*. Journal of Material Research. 19 (1) (2004) 3-20.
- [105]. M.Z. Huq, J-P. Celis. *Expressing wear rate in sliding contacts based on dissipated energy*. Wear. 252 (2002) 375-383.
- [106]. S. Achanta, D Dress, J-P. Celis. *Friction and nanowear of hard coatings in reciprocating sliding at milli-Newton loads*. Wear. 259 (2005) 719-729.
- [107]. P. Ponthiaux, F. Wenger, D. Drees, J.P. Celis. *Electrochemical Techniques for studying tribocorrosión process*. Wear. 256 (2004) 459-468.

- [108]. A. Conde, C. Navas, A.B. Cristóbal, J. Housden, J. de Damborenea. *Characterisation of corrosion and wear behaviour of nanoscaled e-beam PVD CrN coatings*. Surface and Coatings Technology 201 (2006) 2690-2695.
- [109]. R.C. Barik, J.A. Wharton, R.J.K. Wood, K.S. Tan, K.R. Stokes. *Erosion and erosion-corrosion performance of cast and thermally sprayed nickel-aluminum-bronze*. Wear. 259 (2005) 230-242.
- [110]. R. Mishra, R. Balasubramaniam. *Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel*. Corrosion Science. 46 (2004) 3019-3029.
- [111]. V. Biju. *Ni 2p X-ray photoelectron study of nanostructured nickel oxide*. Materials Research Bulletin. 42 (2007) 791-796.
- [112]. A.P. Grosvenor, M.C. Biesinger, R. St.C. Smart, N. Stewart McIntyre. *New interpretation of XPS spectra of nickel metal and oxides* Surface Science. 600 (2006) 1771-1779.
- [113]. D.Zuili, V.Maurice, P.Marcus. *Passivity and its breakdown*. Proceedings of the Electrochemical Society, NJ, 1998.
- [114]. D.Zuili, V.Maurice, P.Marcus. *Surface structure of nickel in acid solution studied by in situ scanning tunneling microscopy*. Journal of Electrochemical Society. 147, 4 (2000) 1393.
- [115]. A.G. Duffy, L. Clapham, M.C. Ridgway, J.L. Whitton. *Mixing and corrosion in Ni implanted with Pt through a sacrificial layer of alumina*. Surface and Coating Technology. 83 (1996) 189-193.
- [116]. E. Desimoni, C. Maliteta, P.G. Zamboini, J.C. Riviere. *An x-ray photoelectron spectroscopic study of some chromium-oxygen systems*. Surface and Interface Analysis. 13 (1988) 173-179.
- [117]. B. Stypula, J. Stoch. *The characterization of passive films on chromium electrodes by XPS*. Corrosion Science. 36 (1994) 2159-2167.
- [118]. Xiao-qin Li, Jiasheng Cao, Wei-Xian Zhang. *Stoichiometry of Cr (VI) Immobilization Using Nanoscale Zerovalent Iron (nZVI): A Study with High-Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS)*. Ind. Engineering Chemical. 47 (2008) 2131-2139.

- [119]. L. Wang, J. Zhang, Y Gao, Q. Xue, L. Hu, T. Xu. *Grain size effect in corrosion behavior of electrodeposited nanocrystalline Ni coatings in alkaline solution*. Scripta Materialia. 55 (2006) 657-660.
- [120]. A.M. Salvi, J. E. Castle, J.F. Wats, E. Desimoni. *Peak fitting of the chromium 2p XPS spectrum*. Applied Surface Science. 90 (1995) 333-341.
- [121]. I.M. Neklyudov, A.N. Morozov. *Formation and decay kinetics of nickel nitrides resulting from nitrogen ion implantation. The nickel–nitrogen phase diagram*. Physica. B 350 (2004) 325-337.
- [122]. F. Guillermet, K. Frisk. *Thermodynamic properties of Ni nitrides and phase stability in the Ni-N system*. International Journal of Thermophysics. 12 (1991) 417-431.
- [123]. Tesis doctoral *Manufacturing and irradiation of thin transition metal nitride films*. Dissertation Zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Georg-August-Universität zu Göttingen vorgelegt von Leena Rissanen aus Nivala, Finnland Göttingen. 1999.
- [124]. D. Vempaire. S. Miraglia, A. Sulpice, L. Ortega, E. K. Hlil, D. Fruchart, L. Pelletier. *Structure and magnetic properties of nickel nitride thin film synthesized by plasma-based ion implantation*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 272-276 (2004) e843-e844.
- [125]. P. N. Terao. *Une Nouvelle Forme du Nitrure de Nickel: Ni₄N*. Journal of the physical society of Japan. 15 (1960) 227-230.
- [126]. B. Vincent Crist. *Handbook of monochromatic XPS Spectra. Volume I. Handbook of the Elements and Native Oxides*. XPS International, Inc. 1999. USA.
- [127]. C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, R.R. Novoa, G. Pena, M.C. Pérez. *Effect of chromium and nitrogen co-implantation on the characteristics of the passive layer developed on austenitic and duplex stainless steels*. Surface Interface Analysis. 40 (2008) 294-298.
- [128]. A. Shokouhy, M.M. Larijani, M. Ghroannevis, S. H. Haji Hosseini G., M. Yari, A.H. Sari, M. Gholipur Shahraki. *Microstructural and corrosivity changes*

- induced by nitrogen ion implantation on chromium films*. Thin Solids Films. 515 (2006) 571-575.
- [129]. M. Esmaeelpour, G. Kavei. *Study of nitrogen ion implantation and diffusion phenomena on thin chromium layers followed by the atomic force microscopy and secondary ion mass spectroscopy techniques characterization*. Applied Surface Science. 252 (2006) 6353-6359.
- [130]. W. Ensinger, M. Kiuchi. *The formation of chromium/nitrogen phases by nitrogen ion implantation during chromium deposition as a function of ion-to-atom arrival ratio*. Surface and Coatings Technology. 94-95 (1997) 433-436.
- [131]. C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, P. Merino, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez. *Electrochemical behaviour of an AISI 304L stainless steel implanted with nitrogen*. Electrochemical. 53 (2008) 6000-6007.
- [132]. K. Terashima, T. Minegishi, M. Iwaki, K. Kawashima. *Surface modification of electrodeposited chromium films by ion implantation*. Materials Science and Engineering. 90 (1987) 229-236.
- [133]. C.M. Rangel, T.I.C. Paiva. *Chromium ion implantation for inhibition of corrosion of aluminium*. Surface and Coatings Technology. 83 (1996) 194-200.
- [134]. P-Y. Jouan, M-C. Peignon, CH. Cardibaud, G. Lemperiere. *Characterisation of TiN coatings and of the TiN/Si interface by X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy*. Applied Surface Science. 68 (1993) 595-603.
- [135]. A. Conde, A.B. Cristóbal, G. Fuentes, T. Tate, J. de Damborenea. *Surface analysis of electrochemically stripped CrN coatings*. Surface and Coatings Technology. 201 (2006) 3588–3595.
- [136]. M. Baker, P. Kench, M. Joseph, C. Tsotsos, A. Leyland, A. Matthews. *The nanostructure and mechanical properties of PVD CrCu(N)*. Surface and coating Technology. 162 (2004) 222.
- [137]. P.A. Parrish, S. Kim, R.B. Benson. *Ion Implantation into Metals*. Eds.V. Ashworth, W.A. Grant and R.P. M. Proctor. Pergamon Press. 1982 12-23. New York.

- [138]. F.H. Stott, Z. Peide, W.A. Grant, R.P.M. Procter. *The oxidation of chromium- and nickel-implanted nickel at high temperatures*. Corrosion Science. 22 (1982) 305-320.
- [139]. C. B. Mello, M. Ueda, R.M. Oliveira, C.M. Lepienski, J.A. García. *Surface modification of SAE 1070 by chromium using plasma immersion ion implantation and deposition*. Surface and Coatings. 204 (2010) 2971-2975.
- [140]. S. Fujimoto, T. Shibata, N. Matsumoto. *Improvement of localized corrosion resistance of austenitic stainless steel by N, Cr and Mo ion implantation*. Ion Implantation Technology Proceedings. International Conference on Ion Implantation Technology. Proceedings 2 (1999) 1074-1077.
- [141]. W. Wang, J.H. Booske, C. Baum, C. Clothier, N. Zjaba, L. Zhang. *Modification of bearing steel surface by nitrogen plasma source ion implantation for corrosion protection*. Surface and Coatings Technology. 111 (1999) 97-102.
- [142]. X.B. Tian, C.B. Wei, S.Q. Yang, Ricky. K.Y. Fu, Paul K. Chu. *Corrosion resistance improvement of magnesium alloy using nitrogen plasma ion implantation*. Surface and Coatings Technology. 198 (2005) 454-458.
- [143]. Q. Wang, X. Bai, X. Liu. *Influence of nitrogen ion implantation on the aqueous corrosion behavior of zircaloy-4*. Vacuum. 79 (2005) 37-44.
- [144]. G.F. Gomes, M. Ueda, A.F. Beloto, H. Reuther, E. Ritcher. *Chromium enrichment of AISI 304 stainless steel surface after nitrogen ion recoil bombardment of chromium film*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 240 (2005) 194-198.
- [145]. G.F. Gomes, M. Ueda, H. Reuther, E. Ritcher, A.F. Beloto. *Nitrogen recoil chromium implantation into SAE 1020 steel by means of ion beam or plasma immersion ion implantation*. Surface and Coatings Technology. 196 (2005) 275-278.
- [146]. T. Czerwicz, H. He, G. Marcos, T. Thiriet, S. Weber, H. Michel. *Fundamental and innovations in plasma assisted diffusion of nitrogen and carbon in austenitic stainless steels and related alloys*. Plasma Processes and Polymers. 6 (2009) 401.

- [147]. L. Pichon, S. Okur, O. Öztürk, J.P. Rivière, M. Drouet. *CoCrMo alloy treated by floating potential plasma assisted nitriding and plasma based ion implantation: Influence of the hydrogen content and of the ion energy on the nitrogen incorporation*. Surface and Coating Technologies. 204 (2010) 2913-2918.
- [148]. V. Ashworth, D. Baxter, W. A. Grant, R.P.M. Procter. *The effect of ion implantation on the corrosion behaviour of pure iron—II. Chromium ion implantation*. Corrosion Science. 16 (1976) 775-786.
- [149]. Yun-Tao Xi, Dao-xin Liu, Dong Han. *Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature*. Surface and Coatings Technology. 202 (2008) 2577-2583.
- [150]. L.C. Gontijo, R. Machado, S.E. Kuri, L.C. Casteletti, P.A.P. Nascente. *Corrosion resistance of the layers formed on the surface of plasma-nitrided AISI 304L Steel*. Thin Solids Films. 515 (3) (2006) 1093-1096.
- [151]. A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci. *Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time*. Surface and Coatings Technology. 200 (2006) 3511-3517.
- [152]. P. Cavaliere, P. Prete. *Tribomechanisms of pure electrodeposited Ni at ultra-fine and nanoscale level*. Wear. 268 (2010) 1490.
- [153]. J.A.D Jensen, P. O.A. Persson, K. Pantleon, M. Oden, L. Hultman, M. A.J. Somers. *Electrochemically deposited nickel membranes; process–microstructure–property relationships*. Surface and Coating Technology. 172 (2003) 79-89.
- [154]. J.I. Oñate, F. Alonso, J.L. Viviente, A. Arizaga. *A study of dual chromium plus carbon ion implantation into high speed steel*. Surface and Coatings Technology. 65 (1994) 165-170.
- [155]. Ni QIN Li-yuan, LIAN Jian-she, JIANG Qing. *Effect of grain size on corrosion behavior of electrodeposited bulk nanocrystalline*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 20 (2010)82-89.
- [156]. Quin Li-Yuan, Jian-She Lian, Qing Jiang. *Effect of grain size on corrosionbehaviour of electrodeposited bulk nanocristalline Ni*. Nonferrous Metals Society of China 20 (2010) 82-89.

- [157]. R Mishra, B Basu, R Balasubramaniam. *Effect of grain size on the tribological behavior of nanocrystalline nickel*. Materials Science and Engineering. A 373 (2004) 370-373.
- [158]. Tek, M.A. Güngör, E. Çalb, M. Sonugelen, C. Artunç. A. Oztarhan, *Comparison of the mechanical properties of nitrogen ion implantation and micro-pulsed plasma nitriding techniques of Cr–Ni alloy*. Surface and Coating Technology. 158–159 (2002) 157-163.
- [159]. K. C. Walter, K. K. Kern, J.R. Tesmer, W. K. Scarborough, J.S. Woodring, M. Nastasi. *Nitrogen and boron ion implantation into electrodeposited hard chrome*. As a part of the Fifth International Conference on Plasma Surface Engineering. Surface and Coatings Technology. Germany. September (1996) 9-13.
- [160]. R.I. Trezona, D.N. Allsopp., I.M. Hutchings. *Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test*. Wear. 225-229 (1999) 205-214.
- [161]. S. Wilson, A.T. Alpas. *Wear mechanism maps for TiN-coated high speed steel*. Surface and Coatings Technology. 120-121 (1999) 519-527.
- [162]. Paul J. Wilbur, Brett W. Buchholtz. *Engineering tribological surfaces by ion implantation*. Surface and Coating Technology. 79 (1996) 1-8.
- [163]. J-P. Celis, P. Ponthiaux, F. Wenger. *Tribo-corrosion of materials: interplay between chemical, electrochemical, and mechanical reactivity of surfaces*. Wear. 261 (2006) 939-946.
- [164]. L. Straka, Y. Yagodzinskyy, H. Kawakami, J. Romu, R. Ilola, H. Hänninen. *Open-circuit potential as an indicator of damage of atomic layer deposited TiO₂ on AISI 304 stainless steel*. Thin Solid Films. 517 (2008) 641–647.
- [165]. F. Bratu, L. Benea, J-P. Celis. *Tribocorrosion behaviour of Ni–SiC composite coatings under lubricated conditions*. Surface and Coatings Technology. 201 (2007) 6940-6946.
- [166]. L. Benea, F. Wenger, P. Pothiaux, J.P. Celis. *The annals of “Dunarea de Jos” University of Galati Fascicle IX*. Metallurgy and Materials Science. ISSN 1453-083x. N° 1-2006.

- [167]. S. Mischler. *Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: a comparative evaluation*. Tribology International. 41 (2008) 573-583.
- [168]. A. Berradja, F. Bratu, L. Benea, G. Willems, J.-P. Celis. *Effect of sliding wear on tribocorrosion behaviour of stainless steels in a Ringer's solution*. Wear. 261 (2006) 987-993.
- [169]. Y.N. Kok, R. Akid, P.Eh. Hovsepian. *Tribocorrosion testing of stainless steel (SS) and PVD coated SS using a modified scanning reference electrode technique*. Wear. 259 (2005) 1472–1481.
- [170]. L. Du, B. Xu, S. Dong, H.Yag, W. Tu. *Study of tribological characteristics and wear mechanism of nano-particle strengthened nickel-based composite coatings under abrasive contaminant lubrication*. Wear. 257 (2004) 1058-1063.
- [171]. P. Jemmely, S.Mischler, D.Landolt. *Tribocorrosion behaviour of Fe–17Cr stainless steel in acid and alkaline solutions*. Tribology International. 32 (1999) 295-303.

Anexo

1

FIGURAS Y TABLAS

1.1. Índice de figuras.

Figura 1. Diagrama de Pourbaix del níquel puro-agua a 25°C.

Figura 2. Distribución en porcentajes del consumo mundial del níquel.

Figura 3. Efecto en la red cristalina del N⁺ implantado.

Figura 4. Costes totales de producción.

Figura 5. Elementos característicos de un implantador iónico.

Figura 6. Distintos efectos del bombardeo iónico en una superficie dependiendo de la energía incidente (aceleración).

Figura 7. Diferencias entre un recubrimiento y una superficie implantada.

Figura 8. Izqda.) Ni-EC de referencia; dcha.) esquema del corte transversal del Ni-EC implantado iónicamente.

Figura 9. Distribución en profundidad de los iones implantados.

Figura 10. Relación de temperatura-espesor para diferentes técnicas de modificación superficial.

Figura 11. Esquema del proceso de corrosión electroquímica de un metal.

Figura 12. Izqda.) formas de corrosión por picaduras; dcha.) reacciones químicas en la formación de picaduras.

Figura 13. Esquema de corrosión intergranular en un acero inoxidable sensibilizado por precipitación de carburos de cromo.

Figura 14. Esquema de corrosión en resquicio.

Figura 15. Configuraciones de contacto en procesos de desgaste.

Figura 16. Ensayos de desgaste por deslizamiento en función de la geometría de contacto.

Figura 17. Tipos de abrasión: a) abrasión de dos cuerpos; b) abrasión de tres cuerpos.

Figura 18. Esquema de desgaste adhesivo.

Figura 19. Desgaste por erosión: a) partículas a altas velocidades; b) conducción de rocas en tuberías; c) impacto de líquidos.

Figura 20. Desgaste por fatiga. Esquema de la formación de grietas superficiales y sub-superficiales.

Figura 21. Desgaste oxidativo. Esquema del crecimiento de óxido superficial.

Figura 22. Factores que influyen en el proceso de corrosión-desgaste.

Figura 23. Posibles modelos de interacción en los procesos de tribocorrosión.

Figura 24. Macrografía de una muestra de Ni-EC.

Figura 25. Vista general del implantador iónico empleado para realizar los tratamientos de modificación superficial sobre el Ni-EC.

Figura 26. Perfilómetro confocal/interferométrico modelo PL μ 2300 empleado para las medidas de rugosidad.

Figura 27. Difractómetro Bruker modelo D8 Discover.

Figura 28. Geometría en ángulo rasante.

Figura 29. Equipo empleado en los análisis de XPS.

Figura 30. Izqda.) vista general; dcha.) esquema del acelerador de iones del CMAM.

Figura 31. Equipo y montaje experimental empleado en los ensayos electroquímicos.

Figura 32. Cálculo de E_{corr} e i_{corr} mediante las pendientes de Tafel.

Figura 33. Señal de excitación en voltametría cíclica.

Figura 34. Esquema de un ensayo de indentación mostrando la carga (P), frente al desplazamiento del material (h).

Figura 35. Izqda.) nanoindentador Nano Indenter XP; dcha.) montaje de una probeta sobre el portamuestras.

Figura 36. Micro-tribómetro Must de deslizamiento bidireccional.

Figura 37. Tribómetro CETR. Montaje experimental empleado en los ensayos de tribocorrosión en: izqda.) CT2M (Portugal); dcha.) CENIM/CSIC (España).

Figura 38. Arriba) celda electroquímica empleada en: izqda.) CT2M (Portugal); dcha.) CENIM/CSIC (España). Abajo) montaje de la muestra en el interior de la celda electroquímica empleada en el CENIM/CSIC (España).

Figura 39. Esquema del montaje del ensayo de tribocorrosión bajo control potencioestático catódico.

Figura 40. Izqda.) Aspecto superficial: dcha.) imagen topográfica del Ni-EC.

Figura 41. Análisis GDL del Ni-EC.

Figura 42. Difractograma de rayos X del Ni-EC sin implantar.

Figura 43. Espectro general del Ni-EC sin tratar para los diferentes tiempos de decapado con Argón.

Figura 44. Espectro del C1s para los diferentes tiempos de decapado con Argón.

Figura 45. Ventanas de alta resolución tras 11 min de decapado con Ar de los elementos analizados en el Ni-EC de referencia y sus correspondientes ajustes a) Ni 2p; b) O 1s.

Figura 46. Espectro experimental y simulación en SIMNRA del Ni-EC.

Figura 47. Variación de la rugosidad superficial (R_a), rugosidad pico (R_p) y rugosidad valle (R_v) en las muestras implantadas con Cr^+ : C4: 150 KeV- $1.3 \cdot 10^{16}$ iones/ cm^2 ; C1: 150 KeV- $5 \cdot 10^{16}$ iones/ cm^2 ; C3: 150 KeV- $8.7 \cdot 10^{16}$ iones / cm^2 ; C5: 140 KeV- $3 \cdot 10^{17}$ iones / cm^2 .

Figura 48. Perfiles de implantación de Cr^+ en Ni-EC a diferentes energías y dosis de implantación - muestras C1, C3 y C5-.

Figura 49. Difractograma de rayos X del Ni-EC implantado con Cr^+ - muestra C5-.

Figura 50. Ventanas de alta resolución tras 11 min de decapado con Ar de los elementos analizados en el Ni-EC implantado con Cr^+ a 140 KeV -muestra C5- y sus correspondientes ajustes a) Ni 2p, b) Cr 2p; c) O 1s.

Figura 51. Espectro experimental y simulación en SIMNRA de la muestra de Ni-EC implantado con Cr^+ -muestra C5-.

Figura 52. Variación de la rugosidad media (R_a), rugosidad pico (R_p) y rugosidad valle (R_v) en las muestras implantadas con N^+ : N3: 70 KeV- $1 \cdot 10^{16}$ iones/ cm^2 ; N2: 70 KeV- $5 \cdot 10^{16}$ iones/ cm^2 ; N1: 70 KeV- $3 \cdot 10^{17}$ iones/ cm^2 ; N4: 30 KeV- $1 \cdot 10^{17}$ iones/ cm^2 .

Figura 53. Perfiles de implantación de N^+ en Ni-EC a 70 KeV y diferentes dosis de implantación -muestras N1, N2 y N3-.

Figura 54. Perfiles de implantación de N^+ en Ni-EC para dosis de $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 a diferentes energías de implantación (70 KeV y 30 KeV) - muestras N1 y N4-.

Figura 55. Difractograma de rayos X de Ni-EC implantado con N^+ . Izqda.) energías de 70 KeV a diferentes dosis -muestras N1, N2 y N3-; dcha.) dosis de $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 a diferentes energías de implantación -muestras N1 y N4-.

Figura 56. Ventanas de alta resolución tras 11 min de decapado con Ar de los elementos analizados en el Ni-EC implantado con N^+ a 70 KeV -muestra N1- y sus correspondientes ajustes: a) Ni 2p; b) N 1s; c) O 1s.

Figura 57. Ventanas de alta resolución tras 11 min de decapado con Ar de los elementos analizados en el Ni-EC implantado con N^+ a 30 KeV -muestra N4- y sus correspondientes ajustes a) Ni 2p; b) N 1s; c) O 1s.

Figura 58. Espectros experimentales de RBS del Ni-EC implantado con N^+ a altas dosis -muestra N1- a diferentes energías de haz -8.9 MeV, 8.8 MeV y 8.7 MeV-.

Figura 59. Espectro experimental y simulación en SIMNRA de la muestra de Ni-EC implantado con N^+ a 70 KeV -muestra N1-.

Figura 60. Variación de la rugosidad superficial (R_a), rugosidad pico (R_p) y rugosidad valle (R_v) en las muestras co-implantadas con Cr^+/N^+ en función de las condiciones de implantación

Figura 61. Perfiles de implantación de Cr^+ y N^+ en Ni-EC para energías de 70 KeV de N^+ a diferentes dosis de co-implantación - muestras NC1, NC2 y NC3-.

Figura 62. Perfiles de implantación de Cr^+ y N^+ en Ni-EC para diferentes energías de implantación de N^+ y dosis de $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 -muestras NC1, NC4 y NC5-.

Figura 63. Perfiles de implantación de Cr^+ y N^+ en Ni-EC para diferente orden de co-implantación de los iones -muestras NC4 y NC6-.

Figura 64. Difractograma de rayos X del Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a diferentes dosis de implantación de N^+ -muestras NC1, NC2 y NC3-.

Figura 65. Difractograma de rayos X del Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a diferentes energías de implantación de N^+ -muestras NC1, NC5 y NC4-.

Figura 66. Difractograma de rayos X del Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ con diferente orden de implantación de los iones -muestras NC4 y NC6-.

Figura 67. Ventanas de alta resolución tras 11 min de decapado con Ar de los elementos analizados en el Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a 70 KeV -muestra NC1- y sus correspondientes ajustes a) Ni 2p; b) N 1s; c) Cr 2p; d) O 1s.

Figura 68. Ventanas de alta resolución tras 11 min de decapado con Ar de los elementos analizados en el Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a 30 KeV -muestra NC4- y sus correspondientes ajustes a) Ni 2p; b) N 1s; c) Cr 2p; d) O 1s.

Figura 69. Ventanas de alta resolución tras 11 min de decapado con Ar de los elementos analizados en el Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a 30 KeV modificando el orden de los iones -muestra NC6- y sus correspondientes ajustes a) Ni 2p, b) N 1s; c) Cr 2p; d) O 1s.

Figura 70. Espectros experimentales y simulaciones en SIMNRA de las muestras de Ni-EC co- implantados con Cr^+/N^+ para las muestras NC1, NC5, NC4 y NC6 a energías de resonancia de RBS: izqda.) 8.9 MeV; dcha.) 2.6 MeV.

Figura 71. Perfil de composición obtenido a partir de RBS en las muestras de Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ : NC1, NC5, NC4 y NC6 a energías del haz de: izqda.) 8.9 MeV; dcha.) 2.6 MeV.

Figura 72. Ni-EC implantado con Cr^+ en medios neutros: a) curvas de polarización; b) potencial de corrosión; c) potencial de picadura; d) densidad de corriente de pasivación.

Figura 73. Ni-EC implantado con Cr^+ en medios ácidos: a) curvas de polarización; b) potencial de corrosión; c) potencial de picadura; d) densidad de corriente de pasivación.

Figura 74. Diagrama de equilibrio -Pourbaix- para: izqda.) níquel puro-agua; dcha.) sistema cromo-agua a 25 °C en soluciones que contienen cloro.

Figura 75. Curvas de polarización en medios alcalinos para las muestras de Ni-EC implantadas con Cr^+ .

Figura 76. Ni-EC implantado con N^+ en medios neutros: a) curvas de polarización; b) potencial de corrosión; c) potencial de picadura; d) densidad de corriente de pasivación.

Figura 77. Ni-EC implantado con N^+ en medios ácidos: a) curvas de polarización; b) potencial de corrosión; c) potencial de picadura; d) densidad de corriente de pasivación.

Figura 78. Curvas de polarización en medios alcalinos para las muestras de Ni-EC implantadas con N^+ .

Figura 79. Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ en medios neutros: a) curvas de polarización; b) potencial de corrosión; c) potencial de picadura; d) densidad de corriente de pasivación.

Figura 80. Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ en medios ácidos: a) curvas de polarización; b) potencial de corrosión; c) potencial de picadura; d) densidad de corriente de pasivación.

Figura 81. Curvas de polarización en medios alcalinos para las muestras de Ni-EC co-implantadas con Cr^+/N^+ .

Figura 82. Voltamograma en medios ácidos -pH 5- del Ni-EC.

Figura 83. Voltamograma en medios ácidos -pH 5- del Ni-EC implantado con N^+ -muestra N1-.

Figura 84. Voltamogramas en medios ácidos -pH 5- del Ni-EC implantado con Cr^+ (muestra C5) y co-implantadas con Cr^+/N^+ (muestras NC1, NC4 y NC6).

Figura 85. Variación de la dureza en el Ni-EC de referencia.

Figura 86. Variación de la dureza del Ni-EC implantado con Cr^+ -muestras C1, C3, C4 y C5-.

Figura 87. Variación de la dureza del Ni-EC implantado con N^+ : a) a energías de 70 KeV variando la dosis de implantación de N^+ ; b) a dosis de $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 variando la energía de implantación de N^+ .

Figura 88. Variación de la dureza del Ni-EC co-implantado con Cr^+ y N^+ : a) energías de 70 KeV variando la dosis de implantación de N^+ ; b) dosis de $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 variando la energía de implantación de N^+ ; c) energías de 30 KeV y dosis de $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 variando el orden de implantación de los

Figura 89. Variación del COF para 100 ciclos: izqda.) 20 mN; dcha.) 50 mN de carga.

Figura 90. Variación del COF para 500 ciclos: izqda.) 20 m; dcha.) 50 mN de carga.

Figura 91. Para el Ni-EC de referencia: izqda.) valores medios de las anchuras de los surcos de desgaste; dcha.) ajuste lineal de la anchura del surco frente a la energía disipada.

Figura 92. Topografía confocal del surco de desgaste para el Ni-EC de referencia. Imagen tomada con objetivo X50EPI.

Figura 93. Micrografías electrónicas de barrido y análisis EDS tras los ensayos de desgaste en seco del Ni-EC.

Figura 94. Valores medios de las anchuras de los surcos de desgaste para el Ni-EC de referencia y Ni-EC implantado con Cr^+ a 140 KeV y $3 \cdot 10^{17}$ iones Cr^+/cm^2 -muestra C5-.

Figura 95. Izqda.) ajuste lineal; dcha.) estimación de la tasa de desgaste para el Ni-EC de referencia y Ni-EC implantado con Cr^+ a 140 KeV y $3 \cdot 10^{17}$ iones Cr^+/cm^2 -muestra C5-.

Figura 96. Topografía confocal de los surcos de desgaste para el Ni-EC de referencia y Ni-EC implantado con Cr^+ a 140 KeV y $3 \cdot 10^{17}$ iones Cr^+/cm^2 -muestra C5-. Imágenes obtenidas con el objetivo X50EPI.

Figura 97. Micrografías electrónicas de barrido y análisis EDS tras los ensayos de desgaste en seco del Ni-EC implantado con Cr^+ a 140 KeV y $3 \cdot 10^{17}$ iones Cr^+/cm^2 -muestra C5-.

Figura 98. Valores medios de las anchuras de los surcos de desgaste para el Ni-EC de referencia y Ni-EC implantado con N^+ -muestras N1 y N4-.

Figura 99. Izqda.) ajuste lineal; dcha.) estimación de la tasa de desgaste para el Ni-EC de referencia y Ni-EC implantado con N^+ -muestras N1 y N4-.

Figura 100. Topografía confocal de los surcos de desgaste para el Ni-EC de referencia y Ni-EC implantado con N^+ a 70 KeV y $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 , -muestra N1-. Imágenes obtenidas con el objetivo X50EPI.

Figura 101. Micrografía electrónica de barrido y análisis EDS tras los ensayos de desgaste en seco del Ni-EC implantado con N^+ a 70 KeV y $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 -muestra N1-.

Figura 102. Valores medios de las anchuras de los surcos de desgaste para el Ni-EC de referencia y Ni-EC co- implantado con Cr^+/N^+ -muestras NC1, NC5, NC4 y NC6-.

Figura 103. Izqda.) ajuste lineal; dcha.) estimación de la tasa de desgaste para el Ni-EC de referencia y Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ -muestras NC1, NC5, NC4 y NC6.

Figura 104. Topografía confocal de los surcos de desgaste para el Ni-EC de referencia y Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a 70 KeV y $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 , -muestra NC1-. Imágenes obtenidas con el objetivo X50EPI.

Figura 105. Micrografía electrónica de barrido y análisis EDS tras los ensayos desgaste en seco del Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a 70 KeV y $3 \cdot 10^{17}$ iones N^+/cm^2 -muestra NC1-.

Figura 106. Variación del COF durante los ensayos de: izqda.) tribocorrosión bajo control potenciostático catódico en medio ácido; dcha.) desgaste en seco.

Figura 107. Variación del potencial a circuito abierto respecto del tiempo durante los ensayos de deslizamiento en medio ácido.

Figura 108. A) topografía, b) vista isométrica; c) perfil de la huella generada tras el ensayo de deslizamiento en medio ácido a potencial a circuito abierto para el Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a energías de 70 KeV de N^+ -muestra NC1-. Imágenes tomadas con el objetivo X50EPI.

Figura 109. Comparación de: izqda.) Anchuras de los surcos de desgaste; dcha.) profundidades obtenidas en los surcos de desgaste tras el deslizamiento en medio ácido a potencial a circuito abierto.

Figura 110. Tasa de desgaste tras los ensayos de deslizamiento en medio ácido a potencial a circuito abierto.

Figura 111. Micrografía electrónica de barrido y análisis EDS de la superficie de desgaste generada en el Ni-EC de referencia tras los ensayos de deslizamiento en medio ácido bajo potencial a circuito abierto.

Figura 112. Micrografías electrónicas de barrido y análisis EDS de la superficie de desgaste generada en el Ni-EC implantado con Cr^+ -muestra C5- tras los ensayos de deslizamiento en medio ácido bajo potencial a circuito abierto.

Figura 113. Micrografía electrónica de barrido y análisis EDS de la superficie de desgaste generada en el Ni-EC implantado con N^+ -muestra N1- tras los ensayos de deslizamiento en medio ácido bajo potencial a circuito abierto.

Figura 114. Micrografía electrónica de barrido y análisis EDS de la superficie de desgaste generada en el Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a 70 KeV -muestra NC1- tras los ensayos de deslizamiento en medio ácido bajo potencial a circuito abierto.

Figura 115. Micrografía electrónica de barrido y análisis EDS de la superficie de desgaste generada en el Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a 30 KeV -muestra NC4- tras los ensayos de deslizamiento en medio ácido bajo potencial a circuito abierto.

Figura 116. Micrografía electrónica de barrido y análisis EDS de la superficie de desgaste generada en el Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ y modificando el orden de iones -muestra NC6- tras los ensayos de deslizamiento en medio ácido bajo potencial a circuito abierto.

Figura 117. Variación del COF durante los ensayos de: izqda.) tribocorrosión bajo control potencioestático catódico en medio ácido; dcha.) desgaste en seco.

Figura 118. Variación del COF durante los ensayos de: izqda.) tribocorrosión bajo control potencioestático catódico; dcha.) tribocorrosión a potencial a circuito abierto en medio ácido.

Figura 119. A) Topografía, b) vista isométrica; c) perfil de la huella generada tras el ensayo deslizamiento en medio ácido bajo control potencioestático catódico para el Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a energías de 70 KeV de N^+ -muestra NC1-. Imágenes tomadas con el objetivo X50EPI.

Figura 120. Comparación de: izqda.) anchura de los surcos de desgaste; dcha.) profundidad de los surcos de desgaste tras los ensayos de deslizamiento en medio ácido bajo control potencioestático catódico.

Figura 121. Tasa de desgaste tras los ensayos de tribocorrosión en medios ácidos bajo control potencioestático catódico.

Figura 122. Micrografía electrónica de barrido y análisis EDS de la superficie de desgaste generada en el Ni-EC de referencia tras los ensayos de tribocorrosión en medios ácidos bajo control potencioestático catódico.

Figura 123. Micrografía electrónica de barrido y análisis EDS de la superficie de desgaste generada en el Ni-EC implantado con Cr^+ -muestra C5- tras los ensayos de tribocorrosión en medios ácidos bajo control potencioestático catódico.

Figura 124. Micrografía electrónica de barrido y análisis EDS de la superficie de desgaste generada en el Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ a 70 KeV, -muestra NC1- tras los ensayos de tribocorrosión en medios ácidos bajo control potencioestático catódico.

Figura 125. Micrografía electrónica de barrido y análisis EDS de la superficie de desgaste generada en el Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ 30 KeV -muestra NC4- tras los ensayos de tribocorrosión en medios ácidos bajo control potencioestático catódico.

Figura 126. Micrografía electrónica de barrido y análisis EDS de la superficie de desgaste generada en el Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ modificando el orden de iones -muestra NC6- tras los ensayos de tribocorrosión en medios ácidos bajo control potencioestático catódico.

Figura 127. Comparación del volumen desgastado por efecto mecánico “puro” (W) y volumen desgastado en condiciones de potencial a circuito abierto (V_T) para las diferentes muestras evaluadas.

1.2. Índice de tablas.

Tabla I. Limitaciones y aplicaciones de diferentes técnicas de modificación superficial.

Tabla II. Clasificación de los tipos de desgaste.

Tabla III. Condiciones de la implantación iónica en las muestras estudiadas.

Tabla IV. Condiciones de operación en los ensayos de RBS.

Tabla V. Parámetros empleados en los ensayos de tribocorrosión.

Tabla VI. Condiciones de la implantación iónica en las muestras estudiadas.

Tabla VII. Composiciones y espesores de la muestra de Ni-EC obtenidas en la simulación del espectro de RBS.

Tabla VIII. Composiciones y espesores de la muestra de Ni-EC implantado con Cr^+ , muestra C5, obtenidas en la simulación del espectro de RBS.

Tabla IX. Composiciones moleculares medias y espesores de las capas establecidas en la simulación del espectro de RBS de la muestra de Ni-EC implantado con Cr^+ , muestra C5.

Tabla X. Composiciones y espesores de la muestra de Ni-EC implantado con N^+ , muestra N1, obtenidos en la simulación del espectro de RBS.

Tabla XI. Composiciones moleculares medias y espesores de las capas establecidas en la simulación del espectro de RBS de la muestra de Ni-EC implantado con N^+ , muestra N1.

Tabla XII. Composiciones y espesores de las muestras de Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ , muestras NC1, NC5, NC4 y NC6, obtenidas en la simulación del espectro de RBS.

Tabla XIII. Muestras analizadas mediante voltametrías cíclica a pH ácido.

Tabla XIV. Dureza (H) y módulo elástico reducido (E') del Ni-EC y Ni-EC implantado con N^+ .

Tabla XV. Dureza (H) y módulo elástico reducido (E') del Ni-EC y Ni-EC co-implantado con Cr^+/N^+ .

Tabla XVI. Muestras ensayadas en desgaste en seco.

Tabla XVII. Muestras ensayadas en tribocorrosión.

Anexo

2

**PUBLICACIONES y
CONGRESOS**

Este trabajo ha sido realizado gracias a la ayuda Predoctoral de Formación de Personal Investigador (FPI) de referencia BES-2008-001926 asociada y financiada por el Proyecto del Plan Nacional de Investigación Científica y Desarrollo Tecnológico MAT2007-66550-C02-02 del Ministerio de Ciencia e Innovación.

Autores: C. Muñoz-García; A. Conde; E. Almandoz; R. Martínez; M. Drouet; J-P. Riviere; G.G. Fuentes.

Título: *"Corrosion behaviour and wear resistance of the plasma nitrided Inconel".*

Tipo de participación: Póster **Congreso:** Eurocorr. **Lugar de celebración:** Niza (Francia). **Fecha:** septiembre de 2009.

Autores: C. Muñoz-García; E. Almandoz; G.G. Fuentes; A. Conde.

Título: *"Influencia de la implantación iónica de cromo y nitrógeno en la resistencia a la corrosión del Ni-EC".*

Tipo de participación: Comunicación oral. **Congreso:** XI Congreso Nacional de Materiales. **Lugar de celebración:** Zaragoza (España). **Fecha:** junio de 2010.

Autores: G.G. Fuentes; R. Rodríguez; A. Martínez; E. Almandoz; A. Conde; C. Muñoz-García.

Título: *"Tratamientos de implantación iónica para superficies de níquel en matrices de micro-estampación".*

Tipo de participación: Póster. **Congreso:** XII Tratermat. **Lugar de celebración:** Pamplona (España). **Fecha:** octubre de 2010.

Autores: C. Muñoz-García; A. Conde; E. Almandoz; I. García; R. Martínez; G.G. Fuentes.

Título: *"Influence of the nitrogen implantation energy in the co-implantation Cr^+/N^+ on electrochemically deposited nickel".*

Tipo de participación: Póster. **Congreso:** VI International Materials Symposium, MATERIAIS 2011. **Lugar de celebración:** Guimarães (Portugal). **Fecha:** abril de 2011.

Autores: C. Muñoz-García; I. García Diego; E. Almandoz; G.G. Fuentes; L. Augusto Rocha; A. Conde.

Título: *“Resistencia al desgaste en medios ácidos del Ni-EC tratado por implantación iónica”.*

Tipo de participación: Póster. **Congreso:** XII Congreso Nacional de Materiales. **Lugar de celebración:** Alicante (España). **Fecha:** junio de 2012.

Autores: A. Conde; C. Muñoz-García; I. García; G.G. Fuentes; E. Almandoz; J.A. García; R.J. Rodríguez; Y. Qin.

Título: *“Nano-wear, nano-hardness and corrosion-resistance of electroplated nickel surfaces after co-implantation of Cr^+ and N_2^+ ions”.*

Revista: Surface and Coatings Technology 205, (19), 4447-4452 **Año de publicación:** 2011

Autores: C. Muñoz-García; A. Conde; I. García; G.G. Fuentes; E. Almandoz; J.A. García; R.J. Rodríguez; Yi Qi.

Título: *“Friction, nanowear and corrosion properties of electroplated Nickel surfaces after dual implantation of Cr^+ and N_2^+ ions. Influence of the implantation energy of the N_2^+ ions”*

Revista: Surface and Coatings Technology 210, 46-53 **Año de publicación:** 2012.
